

Modelluntersuchungen zum
Abbau von polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen durch Ozon in
hochverdünnten wässrigen Systemen
unter Anwendung der Kombination
Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

INGOLF MEINEKE
aus Hannover

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Modelluntersuchungen zum
Abbau von polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen durch Ozon in
hochverdünnten wässrigen Systemen
unter Anwendung der Kombination
Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

INGOLF MEINEKE

aus Hannover

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 2.11.1977

Tag der mündlichen Prüfung am: 2.11.1977

Berichterstatter : Prof. Dr. H. Klamberg

Mitberichterstatter : Prof. Dr. G. Stork

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Wasserinhaltsstoffe und Wasseraufbereitung	2
2.1 Vorkommen und Herkunft von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser	4
2.2 Methoden der Trinkwasseraufbereitung	6
2.3 Ozon in der Wasseraufbereitung	8
3. Themenstellung	10
4. Ergebnisse und Diskussion	14
4.1 Vorbereitende Versuche	14
4.1.1 Löslichkeit und Verteilung von PCA in Wasser	14
4.1.2 Einbringungsmethoden	15
4.1.3 Anreicherungsmethoden und Wiederfindungsraten für PCA	16
4.1.4 Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen von PCA mit Ozon	17
4.2 Reaktionsprodukte der Umsetzungen von PCA mit Ozon	25
4.2.1 Aufarbeitung der Reaktionsansätze	25
4.2.2 Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte	27
4.2.2.1 Naphthalin	28
4.2.2.2 Anthracen	29
4.2.2.3 Phenanthren	32
4.2.2.4 Naphthacen	33
4.2.2.5 Chrysen	36
4.2.2.6 Coronen	38
4.2.2.7 Phenanthridin	40
4.2.2.8 Phenazin	42

4.3	Reaktionsverlauf und Reaktionsmechanismen	44
5.	Versuchsdurchführung	63
5.1	Vorbereitende Versuche	63
5.1.1	Herstellung der PCA-Stammlösungen; Eichmessungen	63
5.1.2	Einbringungsmethoden und Wiederfindungsraten	65
5.1.3	Verteilung von PCA in Wasser	66
5.2	Ozonierungsexperimente	67
5.2.1	Bestimmung des Ozonflusses	68
5.2.2	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten	69
5.3	Aufarbeitung der Reaktionsansätze	72
5.3.1	Anreicherung und Blindwertproblem	72
5.3.2	Veresterung	75
5.4	Gaschromatographie	77
5.5	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	88
6.	Zusammenfassung	104
7.	Literaturverzeichnis	105
8.	Anhang	109

1. Einleitung

Die Bemühungen, dem ständig steigenden Bedarf an Trinkwasser nachzukommen und die ebenfalls ständig zunehmenden Abwassermengen aller Art nicht zu einer noch grösseren Belastung für Binnengewässer und Meere werden zu lassen, können nur dann erfolgreich verlaufen, wenn im Bereich der Wasserwirtschaft über den gegenwärtigen Stand hinaus neue Technologien erprobt und angewendet werden. Dazu gehört auch der Einsatz moderner Instrumentalmethoden in der Wasseranalytik zur Überwachung der Qualität eines Wassers. Die Anwendung solcher Methoden führt nicht nur zu einer Erleichterung und Beschleunigung bei der Durchführung analytischer Aufgabenstellungen, sondern macht zum Beispiel im Bereich der organischen Spurenanalyse in vielen Fällen überhaupt erst Aussagen möglich.

Welcher Art solche Aussagen sein können, soll in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der Anwendung der Kombination Gaschromatographie-Massenspektrometrie zur Identifizierung der Ozonolyseprodukte von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen gleichzeitig dazu beitragen, die Reaktionen der genannten Substanzgruppe mit Ozon in wässrigen Systemen weiter aufzuklären.

2. Wasserinhaltsstoffe und Wasseraufbereitung

Ziel einer Wasseraufbereitung ist es, das Wasser von allen für den jeweiligen Verwendungszweck störenden Wasserinhaltsstoffen zu reinigen. Die optimale Auslegung einer Wasseraufbereitungsanlage setzt daher eine möglichst umfassende Kenntnis der in einem Wasser vorhandenen Stoffe im weitesten Sinne voraus. Als Untersuchungsgrundlage sind in der DIN 2000 die "Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung" (5) verbindlich vorgeschrieben, in denen bewährte Methoden zur Bestimmung einer Reihe von Wasserinhaltsstoffen beschrieben sind. In Tabelle 2-1 sind die Gütekriterien einer Auswahl von Parametern für Trinkwasser und die zugrunde liegenden Methoden nach (5) zusammengestellt.

Während für Substanzen aus dem Bereich der anorganischen Chemie verlässliche Einzelbestimmungen durchgeführt werden, begnügt man sich bei organischer Materie meist mit der Ermittlung summarischer Parameter wie CSB, BSB₅, TOC oder DOC¹⁾. Die Ursache für dieses Vorgehen ist sicherlich darin zu suchen, "dass es ausserordentlich schwierig ist, die in verhältnismässig geringer Menge im Wasser vorkommenden organischen Verbindungen zu isolieren und zu identifizieren" (6). Gerade organischen Verbindungen kommt jedoch wegen ihrer Vielfalt, ihrer teilweise grossen biologischen Aktivität auch in geringsten Mengen und ihrer teilweise geringen Abbaubarkeit beziehungsweise grossen Persistenz²⁾ besondere Bedeutung zu.

-
- 1) CSB = chemischer Sauerstoffbedarf
BSB = biochemischer Sauerstoffbedarf
TOC = total organic carbon
DOC = dissolved organic carbon

- 2) Abgrenzung Abbaubarkeit - Persistenz siehe (7)

Parameter	Gütekriterien Trinkwasser ¹⁾	Methode
pH	6.5 - 7.5	elektrometrisch, colorimetrisch
Härte	2.8 - 17 dH	komplexometrisch (EDTA)
Chlorid	= 200 mg/l	massanalytisch (Hg, Ag), potentiometrisch
Eisen	= 0.2 mg/l	photometrisch (Phenanthrolin), komplexometrisch
Mangan	= 0.1 mg/l	photometrisch als MnO_4^-
Colititer	n.n. ²⁾ in 100 ml	biochemische Tests: Cytochromoxidase, Lactat- dehydrogenase
Schwermetalle	n.n.	Z.B. Hg: AAS flammenlos Z.B. Cd: colorimetrisch (Dithizon)
Phosphat	n.n.	photometrisch als Molybdatophosphat
Nitrat	n.n.	photometrisch mit 2,6-Dimethylphenol
TOC	-	-
Kohlenwasserstoffe	-	Vergleich $KMnO_4$ -Verbrauch bei Raumtemperatur und 46°C

Tab. 2-1 Gütekriterien und Bestimmung ausgewählter Wasserinhaltsstoffe

1) nach Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 18 429 2) nicht nachweisbar

Die Untersuchungen von KÖLLE et al. (8) zeigen, mit dem Vorkommen welcher Substanzen im Wasser gerechnet werden muss (Tab. 2-2).

Kohlenwasserstoffe:	z.B. n-Alkylbenzole, Paraffine, Trimethyldiphenylmethan, Biphenyl, Naphthalin
Chlorkohlenwasserstoffe:	z.B. Tetrachlorethylen, Hexachlorcyclohexan, Polychlorbenzole, Dichlorbiphenyl
Nitroverbindungen:	z.B. Nitrobenzol, Nitronaphthalin
Ether:	z.B. Chloranisole, Diphenylether
Alkohole:	z.B. n-Heptanol, Cyclohexanol, Phenole
Ester:	z.B. Fettsäuremethylester (C ₁₃ -C ₁₈)

Tab. 2-2 Organische Wasserinhaltsstoffe

2.1 Vorkommen und Herkunft von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser

Dem Vorkommen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PCA) in Roh- und Abwässern wurde in der letzten Zeit besondere und zunehmende Aufmerksamkeit zuteil (11, 19, 20, 21, 27)¹⁾. Ursache dafür ist in erster Linie die Cancerogenität, die bei den Vertretern dieser Substanzklasse mehr oder weniger stark ausgeprägt ist²⁾ und in Verbindung mit der hohen Persistenz der PCA erhebliche gesundheitliche Risiken bei Genuss von kontaminiertem Wasser bedingt.

Darüber hinaus können PCA nach einem Vorschlag von HELL-

1) Diese Literaturangaben sind exemplarisch. Eine Literaturliste, die einem Vollständigkeitsanspruch auch nur annähernd genügen wollte, würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen.

2) Zum Beispiel ist Benzo[a]pyren im Gegensatz zu Pyren besonders cancerogen.

MANN (20) als Wassergüteindikatoren benutzt werden, da ihr Gehalt offenbar mit der Gesamtbelastung eines Wassers korreliert ist.

PCA wurden in Rhein und Themse, im Mittelmeer und in Grönland, in häuslichen und in industriellen Abwässern, in Algen, Schnecken und Fischen nachgewiesen. Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über typische Benzo[a]pyren-Konzentrationen in Proben verschiedener Herkunft.

Probe	Benzo[a]pyren ($\mu\text{g/kg}$)
Plankton (Grönland)	5
Plankton (franz. Kanalküste)	400
Muscheln (Grönland)	55
Muscheln (Italien)	100-500
Sediment (Grönland)	5
Sediment (Italien)	bis zu 3000

Tab. 2-3 Benzo[a]pyren in Organismen und Sedimenten nach (19)

Offenbar sind PCA im $\mu\text{g/kg}$ -Bereich ebenso ubiquitär wie PCB. Im Gegensatz zu letzteren, durchweg anthropogenen Schadstoffen gibt es einen natürlichen Untergrund von PCA in Pflanzen und im Boden. PCA können von Algen (21) und anderen photoautotrophen Organismen (22) biosynthetisiert werden. Eine weitere natürliche Quelle für PCA sind fossile Sedimente, während deren Diagenese aromatische Verbindungen, wahrscheinlich durch Kondensations- und Dehydrierungsreaktionen, entstehen (23).

Während die PCA biochemischer und geochemischer Provenienz also den geringen natürlichen Untergrund ausmachen, muss man die in teilweise um mehrere Größenordnungen höheren Konzentrationen vorkommenden PCA als anthropochemisch bezeichnen. Insbesondere industrielle Hochtemperaturprozesse wie zum Beispiel die Raffinierung von Erdöl sind dafür bekannt, dass sie PCA bilden. Eine weitere bedeutende Quelle für PCA sind Kraftfahrzeuge. Zum einen sind in den Abgasen von Verbrennungsmaschinen PCA

in Mengen von 60 - 1400 μg enthalten (24), zum anderen enthält der Abrieb von Reifen und Strassenbelägen erhebliche Mengen PCA, die mit dem Regenwasser in die Vorfluter gelangen, wodurch die PCA-Konzentrationen im Abwasser, zumal nach längeren Trockenperioden, sprunghaft um das Hundertfache ansteigen können (25).

Nach neueren Ergebnissen ist es möglich, biogene und pyrogene PCA anhand ihrer Zusammensetzung zu unterscheiden¹⁾ (26), ein weiterer wichtiger Beitrag zur dringend wünschenswerten differenzierten Analytik organischer Wasserinhaltsstoffe.

2.2 Methoden der Trinkwasseraufbereitung

Der ständig steigende Bedarf an Wasser, das die Qualitätskriterien für Trinkwasser erfüllt (1), kann in Ballungsgebieten schon heute nicht mehr aus Grundwasservorräten gedeckt werden. Die gleichen Oberflächengewässer, die das zusätzliche Wasser liefern müssen, dienen in den meisten Fällen auch als Vorfluter, die mehr oder weniger gereinigte kommunale und industrielle Abwässer sowie in bebauten Gebieten das Regenwasser aufnehmen.

Die Aufbereitung von Grundwasser aus als Wasserschutzgebieten ausgewiesenen Einzugsbereichen ist wenig problematisch. Häufig genügt eine Langsandsandfiltration mit anschliessender Feinchlorung zur Entkeimung (2). Dagegen erfordert Oberflächenwasser eine intensive physikalisch-chemische Aufbereitung, deren detaillierte Durchführung von dem eingesetzten Rohwasser abhängt.

Zwei Beispiele sollen solche Methoden illustrieren:

1. Wasserwerk Sipplingen (Bodensee) (3):

Das dem Bodensee entnommene Wasser wird durch Mikro-

¹⁾ Biogene PCA enthalten einen erheblich geringeren Anteil an alkylierten Verbindungen.

siebe von 40 μ m Maschenweite in Begasungskammern gepumpt und bei einem Überdruck von 36 kPa ozoniert. Das ozonierte Wasser wird über einen Zwischenbehälter durch Schnellsandfilter in Reinwasserbehälter gepumpt und von dort in das Netz eingespeist.

2. Wasserwerk Wiesbaden-Schierstein (2):

Das dem Rhein entnommene Wasser wird über eine Belüftungskaskade zur Sedimentation und biologischen Vorreinigung in Vorbecken eingeleitet. Dann wird eine sogenannte Knickpunktchlorung durchgeführt. Das so vorbehandelte Wasser wird mit Eisen(III)chlorid und Kalkmilch versetzt und in Flocker geleitet. Darauf wird das Wasser über Schnellsand- und Aktivkohlefilter in Infiltrationsbrunnen gebracht und dort zur Grundwasseranreicherung verwendet.

Ein Vergleich der beiden beschriebenen Methoden zeigt, dass grundsätzlich drei Reinigungsprinzipien zur Anwendung kommen:

1. Filtration und Sedimentation gröberer Partikel, gegebenenfalls nach Kopräzipitation,
2. Adsorption echt oder kolloid gelöster Substanzen,
3. Oxidation zur Entkeimung und als vorbereitende Massnahme für 1. und 2. Für Massnahme 1. werden Mikrosiebe, Langsamsandfilter und Schnellsandfilter eingesetzt.

Als Sorbentien für 2. sind Aktivkohle, Eisen(III)hydroxid und Aluminiumhydroxid gebräuchlich. Dabei ist es sicherlich nicht immer möglich, eine Wirkung der genannten Substanzen nach 1. oder 2. sauber zu unterscheiden. Als Oxidantien schliesslich kommen Chlor, Chlordioxid, Ozon und Kaliummanganat(VII) zur Anwendung. Von diesen Substanzen werden Chlor und Ozon in der Praxis bevorzugt, da sie keine lästigen Rückstände hinterlassen wie Kaliummanganat(VII) und sie sich gut handhaben und dosieren lassen.

Sowohl Chlor als auch Ozon wurden ursprünglich zur Entkeimung eingesetzt. Ihre chemischen Wirkungen auf Wasserinhaltsstoffe sind in der Folge Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und sind es noch.

2.3 Ozon in der Wasseraufbereitung

Ozon wird bevorzugt zur Schönung von Wässern eingesetzt, die durch organische Substanzen verunreinigt sind. In diesen Fällen könnte eine Verwendung von Chlor oder Chlordioxid eine Intensivierung der organoleptischen Merkmale bewirken (6). Das bekannteste Beispiel für einen solchen Synergismus ist wohl die Bildung von Chlorphenolen aus Phenolen und Chlor unter Wasserwerksbedingungen. Dagegen reagiert Phenol mit Ozon glatt zu Oxalsäure (6, 9).

Die Reinigungswirkung von Ozon besteht angeblich hauptsächlich in der Einleitung von Mikroflockungsvorgängen, über deren Ursache allerdings noch keine gesicherten Ergebnisse vorliegen (3). Darüber hinaus erscheinen Interpretationen, die auf Messungen des TOC-Wertes beruhen, insofern bedenklich, als ein ozonolytischer Abbau nur in den wenigsten Fällen zu Kohlendioxid und damit zu einer Erniedrigung des TOC-Wertes führt.

Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigt sich mit dem Einsatz von Ozon bei der Abwasseraufbereitung. In Tabelle 2-4 wird ein Überblick über derartige Arbeiten gegeben. Die getroffene Auswahl soll die Anwendungsbreite von Ozon bei der Wasseraufbereitung über die Trinkwasserschönung hinaus aufzeigen. Gleichzeitig lässt sich aus Tabelle 2-4 entnehmen, dass die einzusetzenden Ozonmengen von der Art und der Belastung des zu behandelnden Wassers abhängen. Daher sind vor einem technischen Einsatz Modelluntersuchungen unbedingt erforderlich. Es ist schliesslich bemerkenswert, dass auch in diesen speziellen Arbeiten nur vereinzelt genaue Angaben über die Reaktionsprodukte der Ozonolyse gemacht werden. Es wird vielmehr die Ermittlung summarischer Parameter bevorzugt, die sich zwar schneller bestimmen lassen, deren Aussagemöglichkeiten jedoch beschränkt sind.

Herkunft des Rohwassers	eingesetzte Ozonkonzentration	Parameter	Ref.
Färbereiabwasser	keine Angabe	COD	(10)
Benzo[a]pyren (Modellwasser)	0.5-1.5 mg/l	RP ¹⁾ , Substratabnahme	(11)
Wasserwerks-Aktivkohleextrakt	7.6 g/l	(RP), TOC, COD	(12)
Chlorphenole (Modellwasser)	2.8-5 mmol/l	Substratabnahme, BSB ₅	(13)
Heizölextrakt (Modellwasser)	1.9 g/m ³	Geruchsschwellenwert	(41)
Raffinerieabwasser	O ₃ /Luft 40 ug/l	keine Angabe	(14)
Raffinerieabwasser	keine Angabe	(RP), COD	(15)
Sulfitablauge	keine Angabe	(RP), COD, TOC, BSB ₅	(16)
Benzo[a]pyren (Modellwasser)	0.75 mg/mg	(RP)	(17)
Phenole, Kresole (Modellwasser)	7.5-13 mg/l		
Elbwasser	0.5- 3 mg/l	RP, organoleptisch	(18)

¹⁾ RP = Angaben über Reaktionsprodukte

Tab. 2-4 Ozon in der Abwasseraufbereitung

3. Themenstellung

Die Bedeutung einer gesicherten Trinkwasserversorgung und die Bemühungen um eine möglichst effektive Abwasserreinigung führten zu einer ausserordentlichen Fülle von Arbeiten, die sich mit dem Einsatz von Ozon in der Wasseraufbereitung, mit dem Nachweis und der Bestimmung von PCA in Wasser und der Eliminierung von PCA durch Ozon beschäftigen. Darüber hinaus stehen zahlreiche Veröffentlichungen zur Verfügung, in denen die Reaktionen von Ozon mit PCA in verschiedenen Solventien unter präparativen Aspekten erörtert werden.

Trotz dieses umfangreichen vorliegenden Materials müssen "gerade die Reaktionen des Ozon mit organischen Verbindungen in wässriger Phase noch in vielen Punkten geklärt werden" (6). Insbesondere die Bedeutung einer möglichst vollständigen Analyse der Reaktionsprodukte wird häufig nicht genügend berücksichtigt. So berichtet GILBERT, dass die Ozonierung von Chlorphenolen zum vollständigen Abbau dieser Verbindungen und der Überführung des organisch gebundenen Chlors in Chlorid führt (13). Die Oxidationsprodukte werden nicht näher identifiziert, sondern allgemein als biologisch abbaubar (BSB_5) beschrieben. Durch eine Identifizierung der Reaktionsprodukte wäre es möglich gewesen, Erkenntnisse über den Einfluss von Chlorsubstituenten auf den Reaktionsverlauf und damit neue Einsichten in den Reaktionsverlauf zu erhalten, da die Produkte der Ozonierung von Phenol in wässriger Lösung bekannt sind. (9).

Auch die Autoren, die sich speziell mit den Reaktionen von PCA mit Ozon in wässrigen Systemen befassen, richten ihr Hauptaugenmerk auf den Abbau ihrer Substrate (11, 28). Angaben über Reaktionsprodukte finden sich nur vereinzelt (11, 27, 29) und sind dann häufig vage (11, 27).

In vielen Arbeiten finden sich noch teilweise sehr unklare Vorstellungen über die Wirkungen von Ozon. So wird ver-

schiedentlich die Ansicht vertreten, Ozon sei aufgrund seines Normalpotentials¹⁾ in der Lage, organische Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasser zu oxidieren (11, 18). Tatsächlich gelang es, durch Zusatz von Calciumhydroxid bei der Ozonierung eines Modellwassers im Rückstand Calciumcarbonat nachzuweisen (12). Allerdings kann Kohlendioxid auch durch Decarboxilierungen von zum Beispiel Ketocarbonsäuren entstehen, so dass erst eine Untersuchung der anderen Reaktionsprodukte und die Klärung ihrer Entstehung die Herkunft des Kohlendioxid hätte beweisen können.

Auf jeden Fall stellt das Normalpotential, das die Gleichgewichtslage von Elektronenübertragungsreaktionen beschreibt, wohl keine geeignete Basis für die Diskussion der Reaktionen von Ozon mit organischen Verbindungen in wässriger Lösung dar.

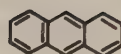
In der vorliegenden Arbeit sollen auf der Grundlage der Untersuchung von acht Modellsubstanzen verallgemeinerbare und abgerundete Aussagen über das Reaktionsverhalten von PCA bei der Ozonierung in verdünnten wässrigen Systemen ermöglicht werden. Dazu sollen anhand der Reaktionsprodukte die Reaktionswege ermittelt werden, und es soll geklärt werden, ob ein Abbau von PCA durch Ozon zu Kohlendioxid und Wasser möglich ist. Als Modellsubstanzen wurden Naphthalin, Anthracen, Naphthacen, Phenanthren, Chrysen, Coronen, Phenanthridin und Phenazin ausgewählt (Abb. 3-1). Diese Auswahl ermöglicht es, die Reaktivität und die Produkte von linearannellierten, orthoannellierten, ortho- und periannellierten PCA und Hetero-PCA untereinander und miteinander zu vergleichen.

Die Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte soll nach geeigneter Aufarbeitung gaschromatographisch-massenspektrometrisch erfolgen. Die Kombination Gaschro-

¹⁾ Für die Reaktion $O_2 + H_2O \rightleftharpoons O_3 + 2H^+ + 2e$ beträgt $E_0 = +2.07$ V.



Naphthalin



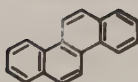
Anthracen



Naphthacen



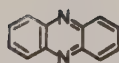
Phenanthren



Chrysen



Coronen



Phenazin



Phenanthridin

Abb. 3-1 Strukturformeln der acht PCA

matographie - Massenspektrometrie (GC-MS) stellt die beste und aussagekräftigste Methode zur Untersuchung komplexer Gemische flüchtiger Substanzen dar. Trotz des erheblichen apparativen Aufwandes wird die GC-MS-Kopplung daher zunehmend in der Umweltanalytik und speziell in der Wasser- und Abwasseranalytik eingesetzt (8, 30, 31, 32). In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit verlässliche Identifizierungen mit Hilfe der GC-MS ohne den Einsatz anderer Instrumentalmethoden wie NMR und IR durchgeführt werden können. Dabei soll besonders die Möglichkeit berücksichtigt werden, Befunde durch Analogiebetrachtungen abzusichern.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorbereitende Versuche

In den Vorversuchen sollten zunächst die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen von PCA mit Ozon ermittelt werden, um die Ozonierungsdauer für den vollständigen Umsatz einer bestimmten Menge PCA festlegen zu können. Dazu war es notwendig, Methoden zur Herstellung von homogenen PCA-Wasser-Systemen genau bekannten PCA-Gehaltes und zur Bestimmung des PCA-Umsatzes bei der Ozonierung zu entwickeln.

4.1.1 Löslichkeit und Verteilung von PCA in Wasser

PCA sind als praktisch wasserunlöslich anzusehen (Tab. 4-2). In Systemen, in denen PCA in ihre Löslichkeit weit übersteigenden Mengen vorhanden sind, sollten sie hauptsächlich in grösseren Aggregaten kolloid- oder grobdispers vorliegen. Nach Angaben von BORNEFF (50) beträgt dieser Anteil zwei Drittel der Gesamtmenge.

Um eine Vorstellung vom Verteilungsgrad der PCA in den in dieser Arbeit verwendeten wässrigen Systemen zu erhalten und gleichzeitig die Wirksamkeit der entwickelten Einbringungsmethode zu überprüfen, wurde die Verteilung der drei linearannellierten PCA näher untersucht.

Aus Tabelle 4-1 geht hervor, dass alle drei PCA zum überwiegenden Teil in Aggregaten vorliegen, die grösser als $0.45 \mu\text{m}$ sind. Dieser Teil nimmt von Naphthalin zu Naphthacen zu.

	eingebrachte Menge(mg/500 ml)	Anteil Aggregate kleiner $0.45 \mu\text{m}$
Naphthalin	1.072	0.423 mg 39.4 %
Anthracen	1.122	0.146 mg 13.0 %
Naphthacen	0.575	0.030 mg 5.2 %

Tab. 4-1 Verteilung von PCA in Wasser

Naphthalin	12 500	Phenanthren	1 600
Anthracen	75	Chrysen	6
Naphthacen	1.5		

Tab. 4-2 Löslichkeit von PCA in Wasser in $\mu\text{g/l}$ nach (19)

4.1.2 Einbringungsmethoden

Homogene PCA-Wasser-Systeme lassen sich nicht durch direkte Einwaage der PCA herstellen. Als Hilfslösungsmittel zur Herstellung von PCA-Stammlösungen benutzen verschiedene Autoren Aceton (11, 28, 34). Dieses Lösungsmittel ist jedoch für Naphthacen¹⁾ nicht geeignet, da sich in diesem Fall keine Lösungen mit genügend hohen Konzentrationen herstellen lassen. Ausserdem stört Aceton bei der photometrischen Bestimmung von Naphthalin-extrakten, da es eine UV-Absorptionskante von 320 nm aufweist.

Als Hilfslösungsmittel wurde nach einer Reihe von Versuchen schliesslich Chloroform ausgewählt, um ein für alle PCA brauchbares Standardlösungsmittel einsetzen zu können. Die Verwendung von Benzol wurde wegen der Toxizität dieser Substanz besonders bei chronischer Exposition nicht berücksichtigt (35).

Da Wasser und Chloroform nur sehr begrenzt mischbar sind, wurde Methanol als Lösungsvermittler angewandt. Allerdings lassen sich auch mit Methanol nicht beliebige Mengen Chloroform ohne Phasentrennung in Wasser einbringen. Diese Schwierigkeit konnte dadurch überwunden werden, dass sich, zumal in der Wärme, übersättigte Lösungen von PCA in Chloroform leicht herstellen lassen. Auf diese Weise wurden für alle Versuche homogene PCA-Wasser-Systeme hergestellt, die in 500 ml Wasser ca. 1 mg PCA neben 5 ml Methanol und 0.5 - 1 ml Chloroform enthielten.

¹⁾ Naphthacen löst sich in anderen Lösungsmitteln zwar besser, aber grundsätzlich schleppend und schlecht.

Die PCA-Wasser-Systeme waren teilweise farblos und klar (Naphthalin und Phenanthren), opaleszierend - trüb (Anthracen), fluoreszierend (Naphthacen und Coronen) oder unspezifisch trüb. Eine nachträgliche Phasentrennung wurde in keinem Fall beobachtet. Allerdings stellte sich die Einbringung von Naphthacen als besonders schwierig dar, so dass häufig Ansätze verworfen werden mussten, da sie von vornherein heterogen anfielen.

Chloroform wird von Ozon nur in sehr geringem Umfang umgesetzt. Nach dreissigminütiger Ozonierung einer Standardwassermischung rief der Zusatz von Silbernitrat/Salpetersäure zu einer Probe nur eine schwache, aber deutliche Trübung hervor. Eine unbehandelte Vergleichsprobe zeigte diese Trübung nicht.

4.1.3 Anreicherungsmethoden und Wiederfindungsraten für PCA

Die PCA-Bestimmungen bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ozon wurden photometrisch durchgeführt. Dazu wurden zunächst für alle PCA Eichmessungen vorgenommen (Tab. 5-2). Da die PCA-Konzentrationen in den PCA-Wasser-Systemen für eine unmittelbare photometrische Bestimmung zu gering waren und durch die Umsetzung mit Ozon noch weiter herabgesetzt wurden, ergab sich die Notwendigkeit, Anreicherungen durchzuführen. Die Effektivität der eingesetzten Anreicherungsmethoden wurde durch Wiederfindungsversuche überprüft. Dabei wurden gleichzeitig die Korrekturfaktoren ermittelt, die für einen späteren, rechnerischen Ausgleich der durch die Aufarbeitungen bedingten Messfehler notwendig waren.

Zunächst wurde versucht, das Wasser durch Ausfrieren abzureichern. Dabei werden Spurenkomponenten angeblich nahezu vollständig in der verbleibenden flüssigen Phase angereichert (30). Diese Methode führte bei Anthracen als Testsubstanz zu Verlusten von ca. 80 % und wurde daher nicht weiter verfolgt. Der Ausfriervorgang ist zudem zeit-

lich aufwendig. Dagegen erwies sich eine Mehrfachextraktion mit Chloroform als wenig aufwendig und wirkungsvoll. Es wurde fünfmal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche zusammengestellt.

Die auffallend kleinen Raten von Naphthalin und Naphthacenen werden durch unterschiedliche Ursachen bedingt. Im Falle des Naphthalin ergab sich mit Eisessig als Hilfslösungsmittel zur Herstellung des PCA-Wasser-Systems eine Wiederfindungsrate von 103 %, damit hängt diese Grösse wohl in erheblichem Masse von der Zusammensetzung der wässrigen Mischphase ab. Bei Naphthacenen handelt es sich vermutlich um Flotationsphänomene, die einen Teil des eingebrachten PCA an der Phasengrenzfläche der Extraktion entzogen. Diese Erscheinungen wurden nicht näher untersucht, lassen sich jedoch sicherlich mit der manchmal unbefriedigenden Verteilung von Naphthacenen in Zusammenhang bringen.

4.1.4 Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen von PCA mit Ozon

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten wird erheblich davon beeinflusst, ob und mit welcher Geschwindigkeit die Produkte eines ersten Ozonangriffs ihrerseits mit Ozon reagieren. Unter der Voraussetzung, dass ein PCA-Molekül nur mit einem Ozonmolekül reagiert, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Reaktionspartner:

$$-\frac{d \text{ PCA}}{dt} = k(\text{ PCA })(\text{ Oz}_0 - \text{ PCA}_0 + \text{ PCA }) \quad (1) .$$

PCA aktuelle Konzentration an PCA

PCA₀ Anfangskonzentration an PCA

Oz₀ Anfangskonzentration an Ozon

	Menge in mg eingesetzt gefunden	Wiederfindungs- rate in %	Korrektur- faktor
Naphthalin	1.009	0.479	60
Anthracen	1.321	1.288	97
Naphthacen	0.555	0.361	65
Coronen	0.738	0.786	106
Chrysen	0.830	0.791	95
Phenanthren	1.272	1.369	107
Phenazin	0.958	0.927	97
Phenanthridin	0.405	0.417	102

Alle Werte sind Mittelwerte. Die Einzelwerte finden sich in Tabelle 5-4.

Tab. 4-3 Wiederfindungsraten und Korrekturfaktoren

In diesem Fall kann der Reaktionsverlauf über die Abnahme der PCA-Konzentration verfolgt und dargestellt werden. Berücksichtigt man, dass auch die Produkte mit Ozon reagieren können, so ergeben sich kompliziertere Verhältnisse:

$$-\frac{d \text{ PCA}}{dt} = k(\text{ PCA })(\text{ Oz}_0 - \text{ PCA}_0 + \text{ PCA} - f(t)) \quad (2) .$$

In dieser Gleichung stellt $f(t)$ den Anteil des Ozonverbrauches dar, der durch Folgereaktionen bedingt ist. Gleichung (2) lässt sich nicht mehr ohne weiteres integrieren.

Diese Schwierigkeiten bei der mathematischen Behandlung lassen sich umgehen, indem man für einen konstanten Überschuss an Ozon während der Reaktion sorgt. Die Reaktion sollte dann pseudomonomolekular nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verlaufen:

$$-\frac{d \text{ PCA}}{dt} = k' \text{ PCA} \quad (3) .$$

Durch Integration folgt daraus:

$$\ln \text{ PCA} = k' t + \ln C \quad (4) .$$

C Integrationskonstante

Zur Verifizierung dieses Ansatzes wurden PCA-Wasser-Systeme unterschiedliche Zeit einem Ozonstrom von 12.3 mg Ozon/min ausgesetzt und anschliessend die unumgesetzten PCA-Mengen photometrisch bestimmt. In Abbildung 4-1 sind die Abnahmen der PCA-Konzentrationen als Funktionen der Reaktionsdauer gemäss Gleichung (4) dargestellt. Die zugehörigen Messwerte finden sich in Tabelle 5-7. Für alle Geraden wurden Ausgleichsrechnungen durchgeführt. Die Korrelationskoeffizienten und die Werte für k' und $\ln C$ sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

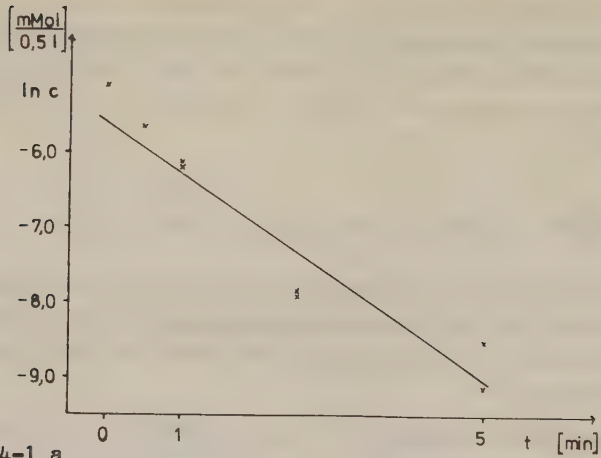


Abb. 4-1 a
Naphthalin

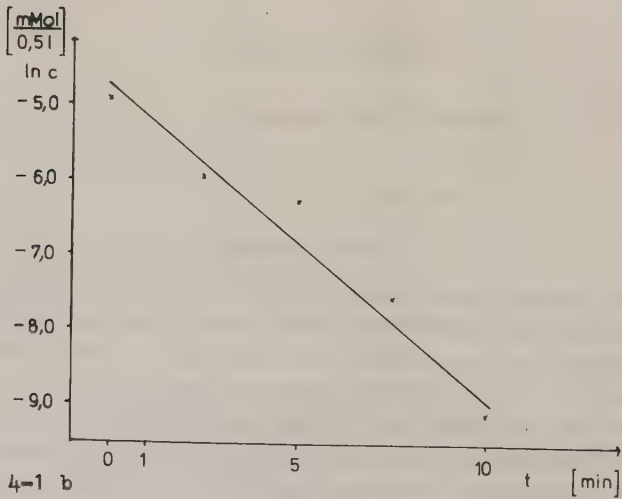


Abb. 4-1 b
Anthracen

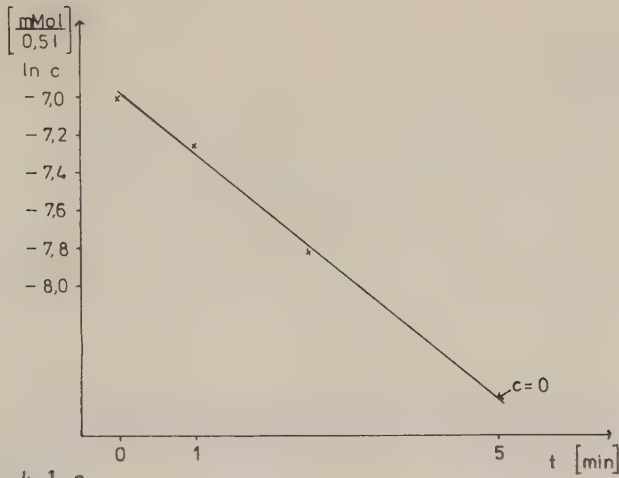


Abb. 4-1 c
Naphthacen

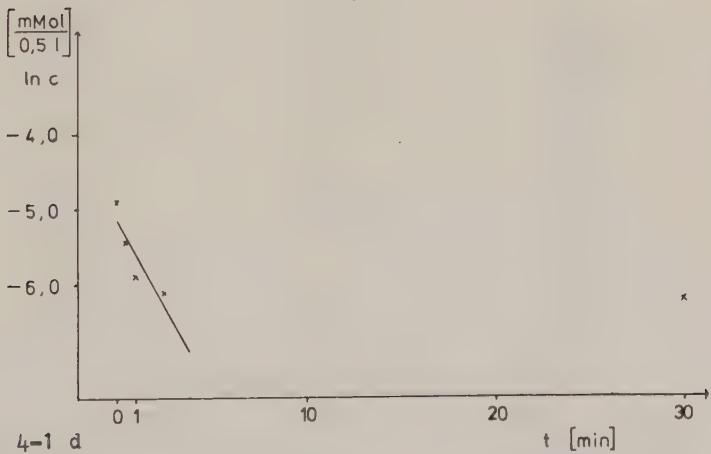


Abb. 4-1 d
Phenanthren

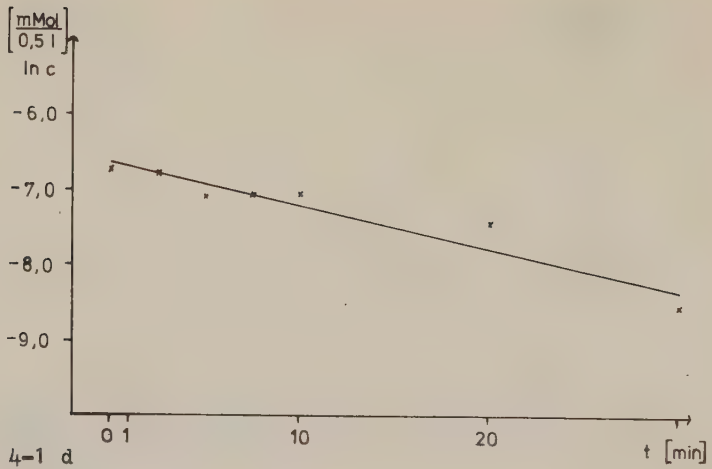


Abb. 4-1 d
Coronen

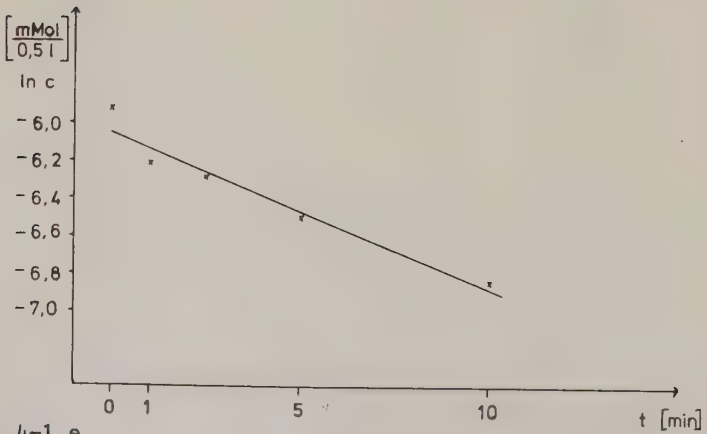


Abb. 4-1 e
Phenanthridin

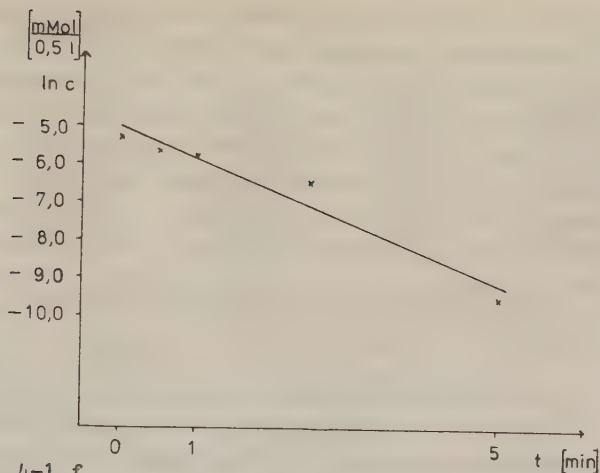


Abb. 4-1 f

Phenazin

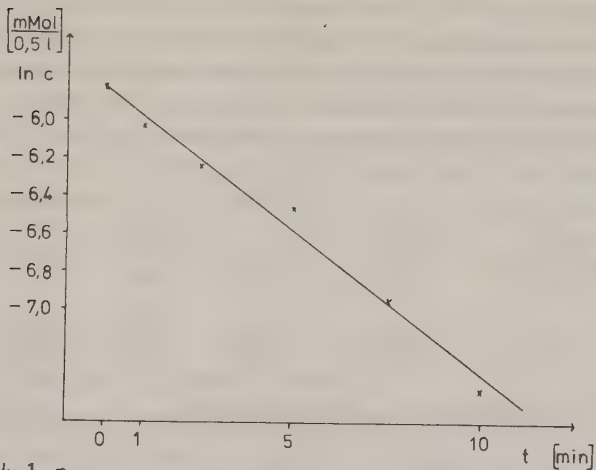


Abb. 4-1 g

Chrysen

	k' (1/min)	$\ln C$	Korrelations- koeffizient
Naphthalin	1.370	-5.637	0.958
Anthracen	0.816	-4.752	0.975
Naphthacen	0.656	-6.984	0.995
Phenanthren	0.916	-5.154	0.902
Chrysen	0.306	-5.838	0.993
Coronen	0.112	-6.666	0.955
Phenanthridin	0.166	-6.050	0.970
Phenazin	1.656	-5.053	0.975

Tab. 4-4 Reaktionsparameter aus Ausgleichsrechnungen

Aus den Korrelationskoeffizienten geht hervor, dass der Reaktionsverlauf unter den gewählten Bedingungen durch einen Ansatz erster Ordnung in allen Fällen gut beschrieben wird¹⁾. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden von EISENHAUER überein, der unter ähnlichen Voraussetzungen bei der Ozonierung von Phenol einen linearen Zusammenhang zwischen der Ozonierungsdauer und dem Logarithmus der Phenolkonzentration findet (9). Ein Vergleich der in Tabelle 4-4 aufgeführten Werte für k' mit in der Literatur beschriebenen Abbauuntersuchungen von Benzo[a]-pyren in wässrigen Systemen wird dadurch behindert, dass durchweg Abbauraten angegeben werden (Tab. 4-5).

Menge Benzo[a]pyren ($\mu\text{g/l}$)	Menge Ozon ($\mu\text{g/l}$)	Zeit (min)	Abbau- rate (%)	Ref.
1	40	1	95	(36)
3.1	400	30	99	(28)
100	500	30	100	(11)

Tab. 4-5 Abbauraten von Benzo[a]pyren

¹⁾ Das Signifikanzniveau aller Korrelationskoeffizienten liegt zwischen 0.95 und 0.99.

Darüber hinaus wird eine detaillierte und bewertende Interpretation der k' -Werte von vornherein fragwürdig, da es offenbar noch kein völlig schlüssiges Konzept der Reaktivität von PCA gibt. So ist nach BROWN die Reaktivität von PCA mit deren Bindungslokalisierungsenergie verknüpft, woraus sich folgende Reaktivitätsreihenfolge ergibt: Phenanthren > Chrysen > Naphthacen > Anthracen > Naphthalin (37). Dagegen gibt MORICONI eine andere Reihenfolge an, die sich aus den Standardreduktionspotentialen ableitet¹⁾: Naphthacen > Anthracen > Phenanthren > Chrysen > Naphthalin (38). Eine analoge Aufstellung für heterozyklische PCA ist nicht beschrieben.

Die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten in Tabelle 4-5 ist in auffälliger Weise mit der Reihenfolge der Löslichkeiten (Tab. 4-2) korreliert, so dass die Vermutung naheliegt, die theoretisch zu erwartende Reaktivitätszunahme der höheren PCA werde in wässrigen Systemen durch eine Löslichkeitsabnahme überkompensiert.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen und Überlegungen soll die Interpretation der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf die Aussagen beschränkt werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch PCA-Mengen im mg/kg-Bereich in Zeiträumen abgebaut werden, die den in Tabelle 4-5 aufgeführten vergleichbar sind, und dass die Geschwindigkeitskonstanten aller PCA im Bereich von 0.1 bis 1.6 1/min liegen.

4.2 Reaktionsprodukte der Umsetzungen von PCA mit Ozon

4.2.1 Aufarbeitung der Reaktionsansätze

Eine unmittelbare Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte aus der wässrigen Phase verhindert sicherlich Aufarbeitungsverluste durch Verdampfung oder

¹⁾ Die Standardpotentiale wurden in 95 % Ethanol gemessen.
(39)

ungünstige Extraktionskoeffizienten. Dennoch war eine Aufarbeitung unumgänglich, da die Nachweisgrenze bei direkter Injektion von Wasserproben in ein GC-MS-System bei ca. 1 mg/kg liegt (32), so dass nur die Hauptprodukte der Ozonierung einer direkten Analyse zugänglich gewesen wären. Insbesondere aber mussten die als Ozonolyseprodukte mit Sicherheit zu erwartenden Carbonsäuren in gaschromatographierbare Derivate überführt werden.

Zunächst wurden Reaktionsansätze von Naphthalin und Anthracen einer Mehrfachextraktion mit Chloroform unterzogen; das Lösungsmittel wurde anschliessend entfernt. In dem mit Aceton aufgenommenen Rückstand konnten gaschromatographisch keinerlei Substanzen nachgewiesen werden. Auch Veresterungsversuche führten nicht zu chromatographierbaren Derivaten. Da sich also die Reaktionsprodukte im Gegensatz zu den PCA aus der wässrigen Phase nicht extraktiv entfernen liessen, wurde bei weiteren Reaktionsansätzen eine Anreicherung der Produkte durch Entfernen des Wassers am Rotationsverdampfer durchgeführt. Der Rückstand wurde dann mit Methanol aufgenommen und mit Diazomethan verestert. Andere Methoden zur Herstellung der Methylester als für gaschromatographische Untersuchungen bevorzugte Carbonsäurederivate (78) sind nicht zu empfehlen. So führt die Umsetzung mit Methanol/Schwefel(VI)säure wegen der kleinen Substanzmengen zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Isolierung der Ester.

Nach der Veresterung wurde abermals das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit ca. 1 ml Chloroform aufgenommen. Die so erhaltenen Lösungen wurden für die anschliessenden Trennungen und Identifizierungen benutzt.

Die Wiederfindungsrate des ersten Aufarbeitungsschrittes beträgt für Phthalsäure 83 % (vgl. 5.3). Die Verluste

werden vermutlich zum grössten Teil dadurch verursacht, dass beim Aufnehmen mit Methanol im Reaktionsgefäss ein Flüssigkeitsfilm auf der Gefässwand zurückbleibt. Schwierigkeiten ergaben sich beim Nachweis von Oxalsäure als Dimethylester. Diese Verbindung ist so erheblich flüchtig, dass sie beim Abdampfen des Lösungsmittels mit entfernt wird und der Nachweis von Oxalsäure daher in besonderem Masse von der gebildeten Menge abhängig wird. Aus diesem Grunde wurde das Aufarbeitungsverfahren zum exemplarischen Nachweis von Oxalsäure etwas modifiziert (vgl. 5.3).

4.2.2 Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Im Anschluss an die Aufarbeitung wurde jeweils ein Gaschromatogramm unter Standardbedingungen (vgl. 5.4) aufgenommen. Ausgehend von diesem Übersichtschromatogramm wurden dann die Trennungen weiter optimiert. Besonders die Signalgrösse fiel im Hinblick auf die folgende massenspektrometrische Analyse anfangs häufig zu klein aus. Die entsprechenden Proben wurden dann durch vorsichtiges Erwärmen weiter eingeengt.

Anschliessend wurden die Proben unter den ermittelten Bedingungen gaschromatographiert und das Säuleneluat massenspektrometrisch untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten wurde dann anhand ihrer Massenspektren vorgenommen. In einigen Fällen wurde die Identifizierung durch Vergleichsproben gaschromatographisch zusätzlich gesichert.

Die Reaktionsprodukte der einzelnen PCA sollen im folgenden zunächst vorgestellt und der Reaktionsverlauf anschliessend im Zusammenhang erörtert werden. Der Dimethylester des Reaktionsproduktes Oxalsäure fällt unter den Standardbedingungen der Gaschromatographie mit dem Lösungsmittelpeak zusammen (vgl. 5.4) und wurde daher bei den GC-MS-Läufen nicht mit erfasst.

4.2.2.1 Naphthalin

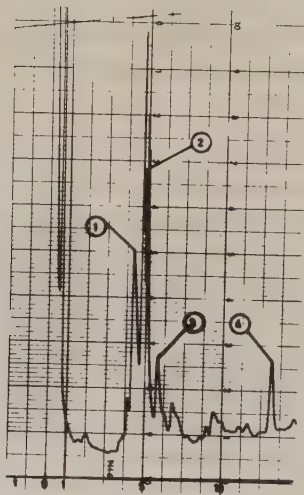
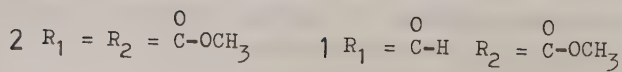


Abb. 4-2 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Naphthalin



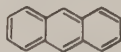
Von den vier Peaks in Abbildung 4-2 konnten zwei zugeordnet werden. Bei 2 handelt es sich um Phthalsäuredimethylester, bei 1 um Phthalaldehydcarbonsäuredimethylester. Diese Zuordnung wurde durch Vergleichschromatogramme mit authentischen Proben bestätigt.

Das Massenspektrum von 3 liess keine Interpretation zu, während 4 im Totalionenstromchromatogramm kein Signal ergab. In Tabelle 4-6 finden sich die Massenspektren von 1, 2 auf der Basis der zehn intensivsten Signale nach (40). In dieser und in allen folgenden, entsprechenden, tabellierten Massenspektren sind unter den fortlaufenden Numerierungen zunächst die Massen der einzelnen Signale und darunter die auf den Basispeak bezogenen Intensitäten in % aufgeführt. Der Molpeak (M^+) wird in allen Fällen als erster Wert angegeben, auch wenn er nicht zu den zehn intensivsten Signalen gehört.

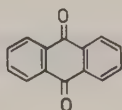
M^+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	164 11.9	133 100	105 50.0	163 47.2	77 42.8	51 37.5	120 36.0	136 31.5	91 30.3	50 29.2	90 26.9
2	194 15.4	163 100	77 16.2	194 15.4	164 10.4	76 7.5	92 7.0	50 6.9	135 6.2	133 5.6	104 4.9

Tab. 4-6 Massenspektren: Reaktionsprodukte Naphthalin

4.2.2.2 Anthracen

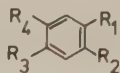


Das Hauptprodukt der Ozonierung von Anthracen ist Anthrachinon 1. Als weitere Produkte konnten Phthalsäure



1

als Dimethylester 2 und Benzoltetracarbonsäure als Tetramethylester 6 identifiziert werden¹⁾.



- 2 $R_1 = R_2 = \overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ $R_3 = R_4 = \text{H}$
 6 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$
 7 $R_1 = R_2 = \text{C}-\text{OC}_{10}\text{H}_{17}$ $R_3 = R_4 = \text{H}$
 6a $R_1 = R_2 = R_3 = \text{C}-\text{OCH}_3$ $R_4 = \text{C}-\text{OH}$

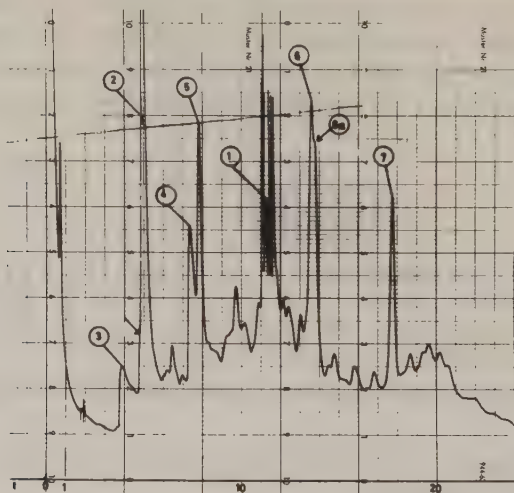
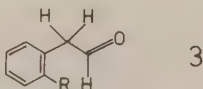


Abb. 4-3 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Anthracen

¹⁾ Chromatogramme und Massenspektren stammen stets von den Methylestern der zunächst entstandenen Carbonsäuren.

In den GC-Peaks von 2 und 6 sind jeweils Schultern zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich um Phthalaldehydsäure (vgl. 4.2.2.1) beziehungsweise um den Trimethylester der Benzoltetracarbonsäure handelt. Von den übrigen Signalen konnte nur 7 eindeutig zugeordnet werden. Dieser Peak gehört zu Phthalsäuredioctylester, einer Verbindung, die nicht als Reaktionsprodukt anzusehen ist. Bei 3 könnte es sich um die folgende Verbindung handeln:



Für 4 und 5 konnte kein Strukturvorschlag erarbeitet werden, der sich mit allen experimentellen Daten und den mechanistischen Vorstellungen bezüglich des Reaktionsverlaufes der Ozonierung hätte in Einklang bringen lassen. Aufgrund der Massenspektren sollten auch diese Ver-

	M ⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	208 94.7	180 100	208 94.7	152 82.6	76 41.6	151 39.6	50 18.6	150 17.6	75 17.5	207 15.7	181 14.5
2	194 9.2	163 100	77 31.4	76 14.7	50 13.1	92 10.1	135 9.4	194 9.2	164 9.1	133 7.3	104 7.0
3	148 44.2	104 100	76 87.0	148 44.2	50 25.5	75 20.8	74 16.9	77 11.2	73 10.4	45 10.0	105 9.9
4	192 6.9	133 100	77 20.5	105 17.7	51 14.2	148 8.5	76 7.5	192 6.9	50 6.3	75 3.9	57 3.2
5	236 20.0	163 100	133 85.0	77 41.3	206 38.0	76 38.0	91 36.7	149 33.0	177 26.3	89 23.2	105 22.6
6	310 8.9	279 100	280 14.5	310 8.9	75 7.4	76 7.2	163 6.0	162 5.7	133 5.3	251 4.2	
6a	296 14.8	279 100	295 75.6	249 37.6	235 19.8	296 14.8	221 14.7	280 13.5	231 13.3	263 12.9	175 10.4
7	280 3.7	149 100	167 41.9	57 34.6	71 27.3	279 24.9	69 14.0	70 13.8	150 13.1	113 11.9	83 9.8

Tab. 4-7 Massenspektren: Reaktionsprodukte Anthracen

bindungen Aldehydcarbonsäuremethylester sein. In Tabelle 4-7 sind die Massenspektren von 1 bis 7 zusammengestellt.

4.2.2.3 Phenanthren

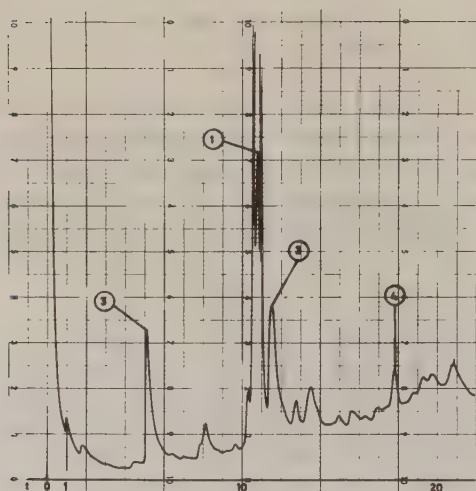
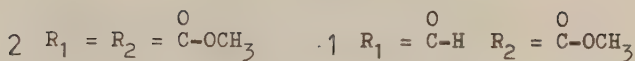
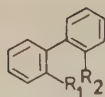


Abb. 4-4 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Phenanthren

Hauptprodukt ist in diesem Fall 2-Formylbiphenyl-2'-carbonsäuremethylester 1. Zusätzlich wurden Biphenyl-2,2'-dicarbonsäuremethylester 2 und Phthalsäuremethylester 3 nachgewiesen.

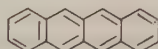
Peak 4 wurde gaschromatographisch als Phthalsäuredioctylester identifiziert. In Tabelle 4-8 sind die Massenspektren von 1 bis 3 aufgeführt.



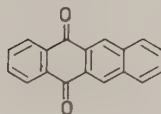
M^+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	240 3.9	181 100	152 67.5	211 58.5	153 42.0	182 42.0	76 23.9	151 22.5	180 18.9	212 15.7	196 12.5
2	270 7.5	211 100	196 81.7	168 22.6	181 21.8	139 20.4	152 18.0	76 17.8	212 15.7	180 14.0	197 11.9
3	194 48.8	163 100	77 51.8	194 48.8	164 36.8	135 25.6	76 23.5	133 20.7	92 19.0	50 15.9	104 13.4

Tab. 4-8 Massenspektren: Reaktionsprodukte Phenanthren

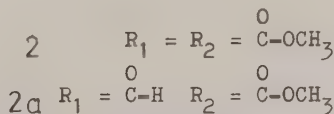
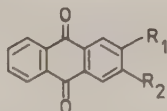
4.2.2.4 Naphthacen



Als Hauptreaktionsprodukte wurden Naphthacen-6,11-dion 1 und Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure als Dimethylester 2 nachgewiesen. Aus dem Massenspektrum von 2 lässt sich erkennen, dass auch gewisse Anteile 2-Formylanthrachinon-3-carbonsäuremethylester 2a vorhanden sind. Von den



1



übrigen Substanzen konnten Phthalsäuredimethylester 3 und Phthalsäuredioctylester 7 eindeutig zugeordnet werden.

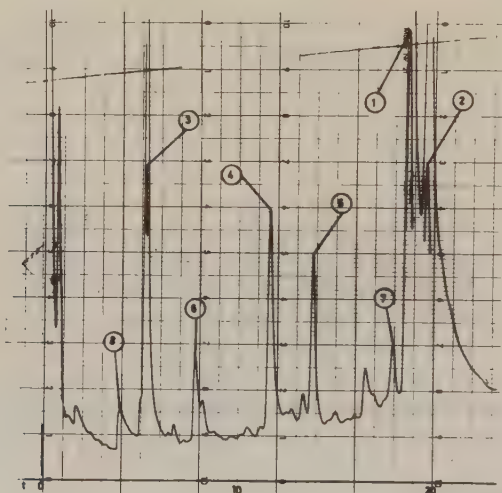
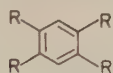


Abb. 4-5 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Naphthacen

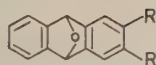
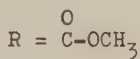
Die Signale 8 und 6 sind aufgrund der Retentionszeiten mit den entsprechenden Peaks im Chromatogramm von Anthracen identisch. Für sie gilt das dort Gesagte. Peak

5 lieferte kein Signal von genügender Grösse im Totalionenstrom, so dass kein Massenspektrum vorliegt. Bei 4 könnte es sich um Benzoltetracarbonsäuremethylester handeln. Diese Zuordnung über das Massenspektrum wird jedoch durch die Retentionszeit der Substanz ausgeschlossen (vgl. 4.2.2.2 6 und 4.2.2.6 3). Zwei weitere Strukturen sind mit dem Massenspektrum von 4 und dem Reaktionsverlauf in Einklang zu bringen (4b, 4c). Gegen diese theoretisch möglichen Strukturen spricht im Falle des Dicarbonsäuremonoesters 4c die Retentionszeit im Vergleich zum Diester. Zweifel an der Validität von Struktur 4b lässt vor allem die Ringspannung des Bicycloheptan-

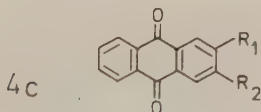
systems aufkommen.



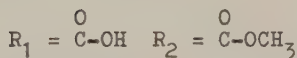
4a



4b



4c



In Tabelle 4-9 finden sich die Massenspektren von 1 bis 4 und 8.

M^+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	258 100	258 100	202 44.4	230 29.0	259 21.7	200 21.5	101 20.6	201 16.7	100 11.8	88 8.2	76 7.0
2	324 22.3	293 100	294 25.0	324 22.3	151 19.4	150 11.6	75 7.4	258 6.6	207 6.5	263 6.3	325 5.0
3	194 17.4	163 100	77 14.3	51 22.0	76 18.7	194 17.4	164 17.0	92 14.3	135 11.6	104 9.6	133 8.8
4	310 8.6	279 100	280 15.5	58 11.4	162 10.5	310 8.6	161 7.1	56 6.1	233 4.9	75 4.8	76 4.2
8	148 48.9	76 100	104 82.1	148 48.9	50 48.9	74 23.1	75 15.1	57 12.5	58 11.6	73 11.5	55 10.5

Tab. 4-9 Massenspektren: Reaktionsprodukte Naphthacen

4.2.2.5 Chrysen

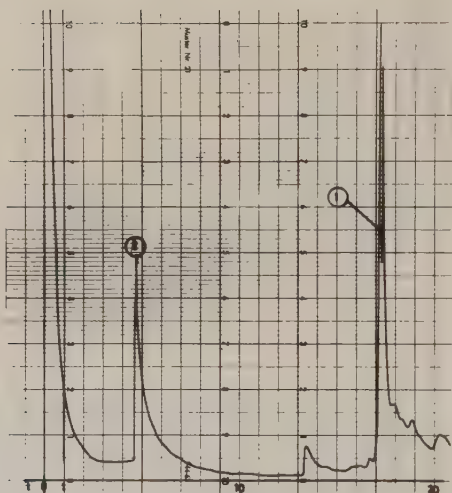
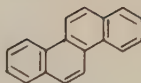
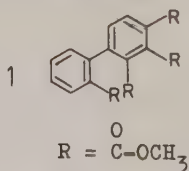


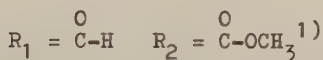
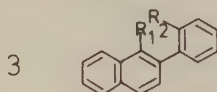
Abb. 4-6 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Chrysen

Als Hauptprodukt konnte in diesem Fall Biphenyl-2,2',3,4-tetracarbonsäure als Tetramethylester identifiziert werden 1. Bei 2 handelt es sich um Phthalsäuredimethylester. In einem vorangegangenen Reaktionsansatz konnten



sichere Anzeichen für ein weiteres Reaktionsprodukt fest-

gestellt werden. Es handelt sich dabei um 2-(Phenyl-2-carbonsäure-1-)-naphthaldehyd als Methylester 3. In



dem gleichen Reaktionsansatz fanden sich nach der Aufarbeitung noch unumgesetzte Mengen Chrysen²⁾. Daher wurde der Ansatz mit erhöhter Ozondosis wiederholt. Dabei reagierte 3 offenbar weiter zu 1, so dass in Abbildung 4-6 kein Peak von 3 erscheint. Die Wiederholung des Ansatzes wurde insbesondere dadurch notwendig, dass die Massenspektren zum Teil von Chrysen signalen überlagert waren. Das Massenspektrum von 3 in Tabelle 4-10 enthält daher nur die Signale, deren Masse grösser ist als M⁺ von Chrysen und die mit Sicherheit 3 zuzurechnen sind.

M ⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	386	327	328	265	355	311	281	329	356	-
	-	100	30.9	17.2	17.1	10.9	10.8	4.0	3.2	-
2	194	163	77	76	194	92	164	133	135	51
	19.4	100	56.8	24.1	19.4	18.0	17.9	15.5	14.5	12.2
3	290	231	262	261	232	-	-	-	-	-
	5.2	100	26.8	18.6	17.3	-	-	-	-	-

Tab. 4-10 Massenspektren: Reaktionsprodukte Chrysen

¹⁾ R₁ und R₂ können natürlich auch vertauscht sein. Von möglichen Isomeren wurde grundsätzlich nur eines dargestellt, da selbst bei erfolgter Trennung der Isomeren eine massenspektrometrische Unterscheidung nur in besonderen Fällen möglich wäre (vgl. 5.5).

²⁾ vgl. Abb. 4-10 4

4.2.2.6 Coronen

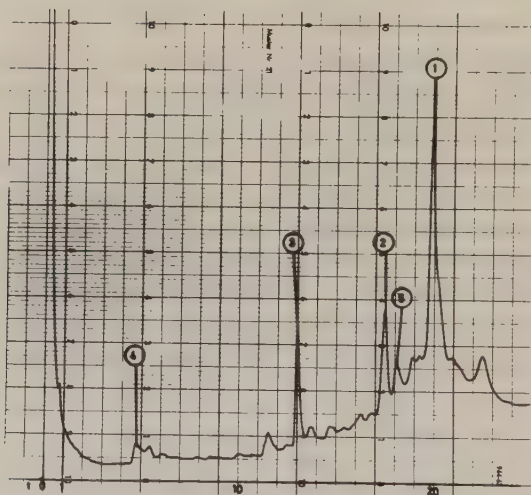
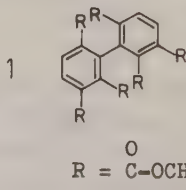
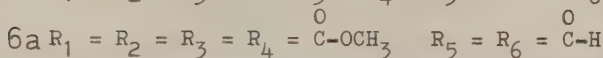
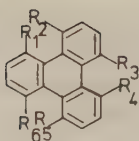


Abb. 4-7 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Coronen

Das Hauptprodukt der Ozonolyse von Coronen ist Biphenyl-2,2',3,3',6,6'-hexacarbonsäure, die als Hexamethylester nachgewiesen wurde 1. Ausgehend von dem Reaktions-

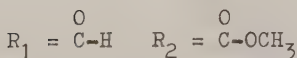
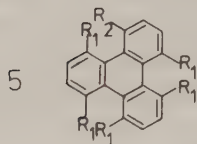
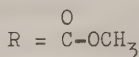
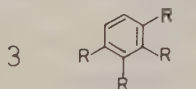


verlauf der Ozonolyse lässt sich auch ein Triphenylen-derivat 6 formulieren, das die Molmasse 502 aufweist.



Diese Interpretation hält einer näheren Überprüfung jedoch nicht stand. So fehlt im Massenspektrum jeglicher Hinweis auf den Tetramethylester **6a**, der zumindest in kleinen Anteilen vorhanden sein müsste (vgl. 4.2.2.2

6 und **6a**). Auch nach weiterer Behandlung der Reaktionsprodukte mit Diazomethan blieb das Massenspektrum unverändert. Als weitere Produkte wurden Benzoltetracarbonsäure **3** und Triphenylenpentaaldehydmonocarbonsäure **5** jeweils als Methylester nachgewiesen. Die Identifizierung von **5** kann allerdings nicht als völlig gesichert angesehen werden, da das Massenspektrum nur wenige Peaks aufweist, die sich eindeutig vom Untergrund



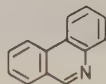
abheben. Bei **2** handelt es sich um Phthalsäuredioctylester, während **4** vermutlich Phthalsäuredimethylester

ist. Da Phthalsäure bei der Ozonolyse von Coronen nicht entstehen kann, ist die Menge der hier anwesenden Phthalsäure, soweit sie als Methylester vorliegt, ein Mass für die Reinheit der eingesetzten PCA, die alle den gleichen Reinheitsgrad aufwiesen. In Tabelle 4-11 finden sich die Massenspektren von 1 bis 3 und 5

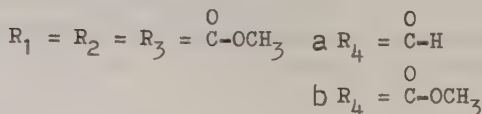
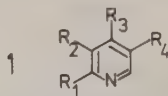
	M ⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	502 44.3	471 100	502 44.3	472 26.5	503 16.2	220 14.6	443 14.3	381 12.5	369 10.2	323 10.0	473 8.5
2	280 5.4	149 100	57 37.5	167 37.0	71 30.9	70 19.2	279 18.1	55 18.1	113 16.8	83 15.2	112 14.5
3	310 6.6	279 100	280 29.3	104 15.0	162 11.9	75 7.8	310 6.6	161 5.9	124 5.7	76 5.5	248 5.3
5	426 2.3	395 100	396 22.8	207 19.2	109 5.6	190 4.4	233 4.3	191 4.3	220 3.7	129 3.7	349 3.4

Tab. 4-11 Massenspektren: Reaktionsprodukte Coronen

4.2.2.7 Phenanthridin



Nach der Aufarbeitung waren noch unumgesetzte Mengen Phenanthridin vorhanden, die jedoch in diesem Fall die Auswertung des GC-MS-Laufes nicht störten. Bei dem Hauptprodukt handelt es sich um Pyridinaldehydtricarbonsäure, die als Trimethylester nachgewiesen wurde 1a. Aus dem zugehörigen Massenspektrum geht hervor, dass auch kleinere Anteile des Tetracarbonsäuremethylesters 1b vorhanden sind.



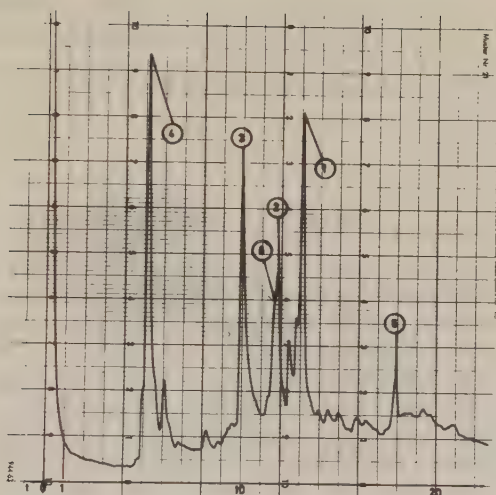
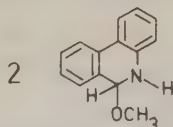
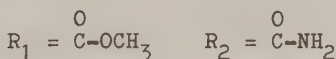
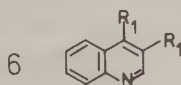
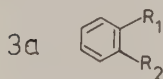


Abb. 4-8 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Phenanthridin

Weitere Produkte sind Chinolindicarbonsäure als Dimethylester 6 und Phthalsäure, ebenfalls als Dimethylester 4. Peak 5 ist Phthalsäuredioctylester. Das Signal 2 könnte folgender Verbindung zugeordnet werden:



Diese Zuordnung lässt sich allerdings mit den mechanistischen Vorstellungen nur schwer vereinbaren (vgl. 4.3). Es lag zunächst nahe, 3 als Phthalsäureamidmethylester 3a aufzufassen:



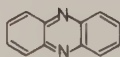
Ein Vergleich des Massenspektrums von 3 mit einem tabellierten Phenanthridinspektrum (40) zeigte jedoch eindeutig, dass es sich bei 3 um Phenanthridin handelt.

In Tabelle 4-12 finden sich die Massenspektren von 1 bis 6 .

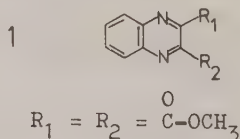
M ⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	311 1.4	281 100	280 96.7	195 54.8	137 31.4	252 24.7	223 18.2	59 17.2	105 16.5	282 14.7	163 13.3
2	211 100	211 100	179 42.1	196 31.2	180 25.6	207 20.8	139 17.6	212 16.6	151 16.4	76 15.6	168 14.6
3	179 100	179 100	178 39.2	180 34.1	151 24.1	76 22.5	89.5 18.6	152 18.4	177 13.0	150 11.8	153 8.6
4	194 51.9	163 100	77 79.1	194 51.9	164 44.0	76 35.4	92 30.1	135 25.5	50 24.0	104 18.0	133 15.3
5	280 6.3	149 100	57 35.5	70 26.9	55 18.1	112 15.5	279 15.5	229 15.4	167 13.9	71 13.7	150 12.5
6	245 83.4	214 100	245 83.4	154 39.7	155 28.3	128 21.0	179 15.2	215 14.7	246 12.7	143 11.4	127 10.1

Tab. 4-12 Massenspektren: Reaktionsprodukte Phenanthridin

4.2.2.8 Phenazin



Als Hauptprodukt wurde Chinoxalindicarbonsäure als Dimethylester 1 nachgewiesen.



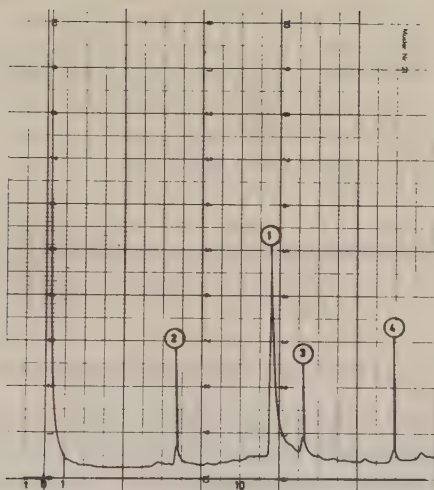
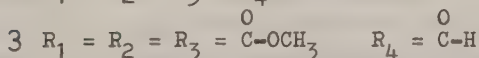
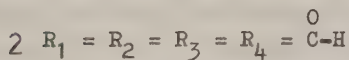
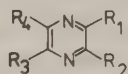


Abb. 4-9 Gaschromatogramm: Reaktionsprodukte Phenazin

Als weiteres Produkt kann Pyrazinaldehydtricarbonsäure vermutet werden. Allerdings kann aus dem Massenspektrum von 3 kein gesicherter Nachweis abgeleitet werden. Bei 2 handelt es sich um Pyrazintetraaldehyd.



Peak 4 kann aufgrund der Retentionszeit Phthalsäuredioctylester zugeordnet werden.

In Tabelle 4-13 sind die Massenspektren von 1 bis 3 aufgeführt.

	M ⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	246 66.8	129 100	246 66.8	102 66.5	188 39.1	215 31.4	142 27.2	158 26.9	128 24.2	190 22.2	76 22.1
2	190 20.0	190 20.0	161 10.1	160 6.6	55 5.8	103 5.3	104 5.0	71 4.4	-	-	-
3	282 6.4	58 15.4	281 15.1	196 13.4	164 8.2	250 8.1	282 6.4	81 5.6	-	-	-

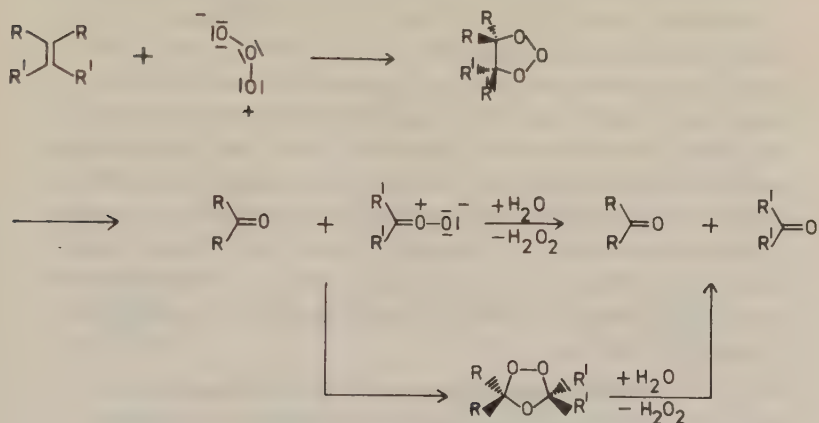
Tab. 4-13 Massenspektren: Reaktionsprodukte Phenazin

4.3 Reaktionsverlauf und Reaktionsmechanismen

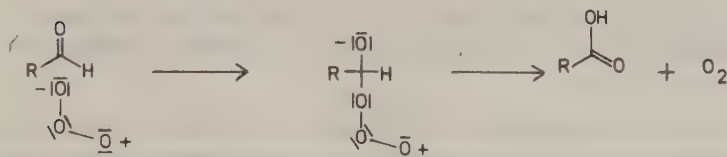
Nach der Vorstellung der einzelnen Reaktionsprodukte kann nun der Reaktionsverlauf der Umsetzung von PCA mit Ozon im vergleichenden Zusammenhang erörtert werden. Bei der Reaktion zwischen PCA und Ozon handelt es sich um einen elektrophilen Angriff des 1,3-Dipols Ozon hauptsächlich an der oder den Bindungen mit der niedrigsten Bindungslokalisierungsenergie (37, 42, 43).

Als erste Zwischenprodukte treten die sogenannten Primärozonide auf, bei denen es sich im allgemeinen um 1,2,3-Trioxolane handelt (44,51). Diese Primärozonide können in Lösungsmitteln, die als Protonendonatoren fungieren können, unter Spaltung in eine Carbonylverbindung und ein Zwitterion direkt zu den Produkten, Aldehyden oder Ketonen, protolysiert werden oder zunächst monomere Ozonide bilden (Criegee-Mechanismus). Die entstehenden Aldehyde werden dann durch Wasserstoffperoxid zu Carbonsäuren weiteroxidiert. Allerdings entsteht pro umgesetzter Doppelbindung nur ein Molekül Wasserstoffperoxid, so dass auf diese Weise im Höchstfall 50 % der entstehenden Aldehydgruppen hätten weiteroxidiert werden können. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Befunden, nach denen weit mehr als 50 % der gebildeten funktionellen Gruppen Carboxylgruppen sind (vgl. 4.2), ohne

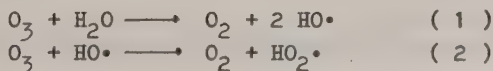
dass eine oxidative Aufarbeitung nötig gewesen wäre. Die

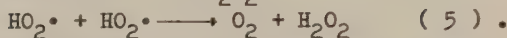
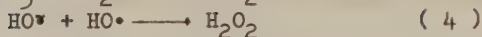
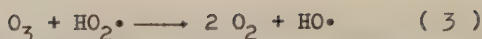


Entstehung der zusätzlichen Oxidationsäquivalente kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Zum einen ist die direkte Oxidation von Aldehyden durch Ozon möglich (45):



Bemerkenswert ist bei dieser Reaktion, dass es sich um einen nucleophilen Angriff von Ozon handelt. Zum anderen muss die Umsetzung von Ozon mit dem Lösungsmittel Wasser berücksichtigt werden, die in folgenden Schritten verläuft: (46):





Jede der in den Gleichungen 1 bis 5 formulierten reaktiven Zwischenstufen kann die Oxidation von Aldehyden bewirken, indem durch $HO^\bullet$ oder $HO_2^\bullet$ eine Autoxidation in Gegenwart von Sauerstoff initiiert wird oder Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel auftritt. Welchen Anteil die einzelnen möglichen Reaktionswege am Gesamtumsatz haben, ist nicht bekannt. Im folgenden sollen alle Reaktionsprodukte ohne Rücksicht auf das individuelle Produktverhältnis der Einfachheit halber einheitlich als Carbonsäuren formuliert werden¹⁾.

Mit den erwähnten mechanistischen Vorstellungen lässt sich das Reaktionsverhalten von Naphthalin wie folgt darstellen. Bei der Formulierung der Reaktionen wird von

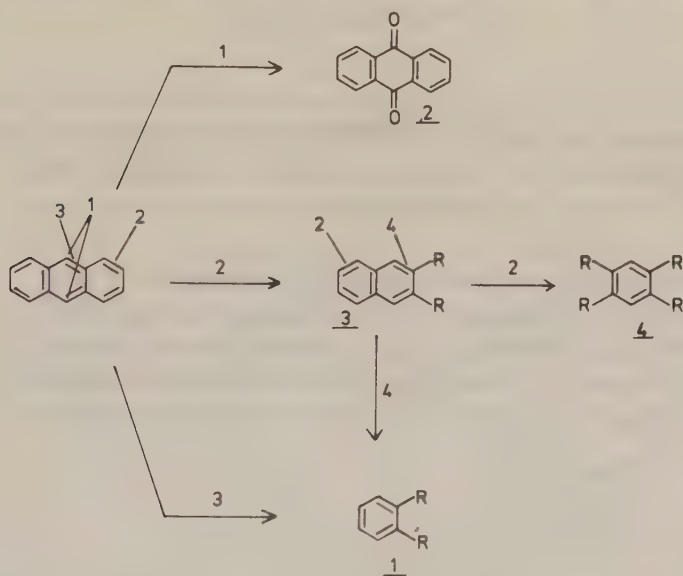


symmetrisch äquivalenten Reaktionsorten eines Moleküls nur einer berücksichtigt und auf die Darstellung des Abbauproduktes Oxalsäure der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

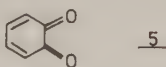
Bei der Umsetzung von Anthracen liegen kompliziertere Verhältnisse vor, da mindestens zwei Konkurrenzreaktionen gleichzeitig ablaufen. Die Entstehung von Benzoltetracarbonsäure 4 lässt sich nur über Weg 2 darstellen, während Phthalsäure 1 ebenfalls über Naphthalindicarbonsäure 3 gebildet werden könnte oder direkt entstehen kann. Wahrscheinlicher erscheint eine Bildung gemäss

¹⁾ Der Rest R bezeichnet im folgenden stets die Carboxylgruppe $\begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ C-OH \end{smallmatrix}$.

Weg 3, da Naphthalinderivate mit Substituenten 2. Ordnung bei einem weiteren elektrophilen Angriff gewöhnlich am unsubstituierten Ring reagieren. Als weiteres Reaktions-



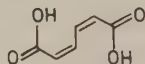
produkt neben Phthalsäure wäre auf Weg 3 o-Benzochinon ¹⁾ 2 zu erwarten. Diese Verbindung wird unter den herrschenden



Reaktionsbedingungen offenbar quantitativ zu Oxalsäure umgesetzt. Vermutlich wird 2 dabei unter Ringöffnung zunächst zu Butadien-1,4-dicarbonsäure weiteroxidiert, die dann über Maleinsäure zu Oxalsäure abgebaut würde. Zur

¹⁾ Unter der einschränkenden Voraussetzung, dass die beiden betroffenen Doppelbindungen gleichzeitig ozonolytisch werden.

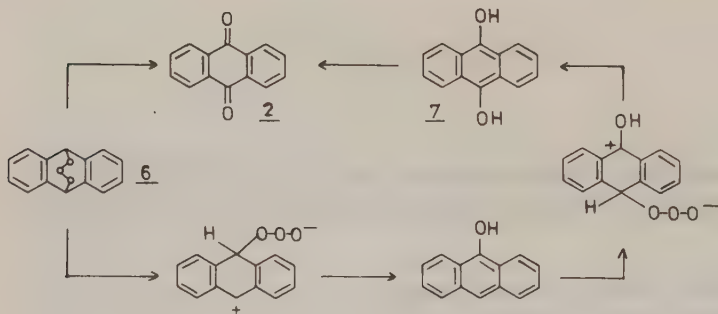
Absicherung dieses Reaktionsverlaufes wurde 1,2-Dihydroxybenzol, das mit Oxidationsmitteln leicht in 5 überführt



cis, cis Butadien-1,4-dicarbonsäure

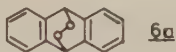
werden kann (47, 48), unter den gleichen Bedingungen wie die PCA ozoniert. Als Reaktionsprodukt entstand nur Oxalsäure.

Zur Beschreibung der Entstehung von Anthrachinon 2 kann der Criegee-Mechanismus nicht herangezogen werden, da im Verlaufe dieser Reaktion keine Bindungsspaltung eintritt. Auch in diesem Fall wird zunächst ein Primärozonid 6 gebildet (29, 49). Dieses kann dann in Abhängigkeit von

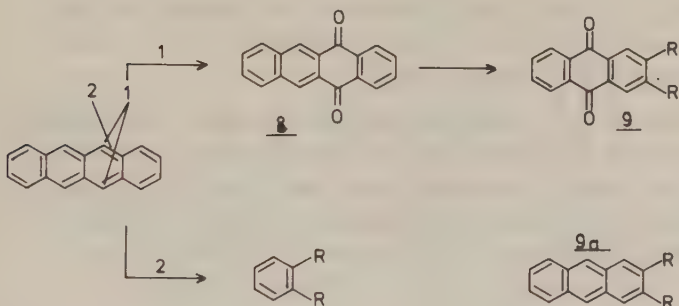


dem vorliegenden Lösungsmittel (29) direkt oder über das Hydrochinon 7 in Anthrachinon übergehen. Die Bildung von Anthrachinon ist eindeutig auf die Einwirkung von Ozon zurückzuführen. Die Reaktion von Anthracen mit Wasserstoffperoxid (30 % in Wasser) führte nicht zu Anthrachinon, sondern zu einer gelben Substanz, die sich bei Erhitzen

unter Feuererscheinung zersetzte und mit dem Photooxid 6a (66) identisch sein dürfte.

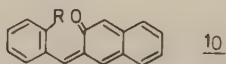


Die Reaktion von Naphthacen mit Ozon verläuft grundsätzlich nach dem gleichen Schema wie bei Anthracen. Anthra-



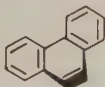
chinondicarbonsäure 9 könnte selbstverständlich auch über Anthracendicarbonsäure 9a entstehen. Die Tatsache, dass unter den Reaktionsprodukten Naphthacenchinon 8, aber kein 9a nachgewiesen werden konnte, lässt die dargestellte Abfolge wahrscheinlicher erscheinen. Auch das Fehlen von Benzoltetracarbonsäure als Reaktionsprodukt ist ein Beleg für den dominierenden 5,12-Angriff. Die Bildung von 9 aus 8 entspricht dem Reaktionsverlauf, den man zu erwarten hat, wenn man 8 als Naphthalinderivat auffasst. Für die Entstehung von Phthalsäure kann in diesem Fall kein o-Benzochinon-Analogen als weiteres Bruchstück formuliert werden. Es ist daher anzunehmen, dass die als Folge des Angriffs eines ersten Ozonmoleküls zu erwartende Verbindung 10 unter alsbaldiger Ringöffnung reagiert. Über mögliche Zwischenstufen des weiteren Ab-

baus bis zu Oxalsäure liegen keine Erkenntnisse vor.

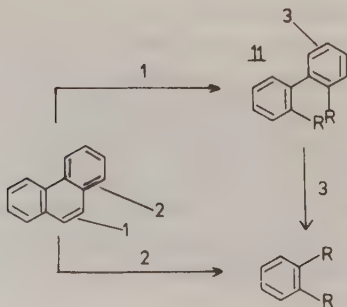


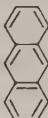
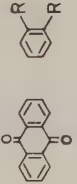
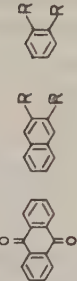
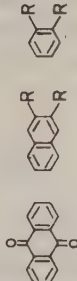
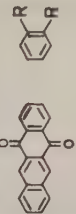
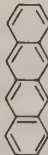
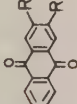
Die hier beschriebenen Reaktionsprodukte der Umsetzungen von linearannellierten PCA mit Ozon stimmen grundsätzlich mit den in der Literatur aufgeführten Ergebnissen überein (Tab. 4-14). Benzoltetracarbonsäure ist bisher nur als 1,4-Dihalogenderivat als Ozonolyseprodukt von 9,10-Dihalogenantracen beschrieben (58).

Die Reaktionen der orthoannellierten PCA führen zu anders strukturierten Produkten. Das Reaktionsverhalten von Phenanthren ist sofort einsichtig, wenn man diese Verbindung als durch eine Ethenbrücke zusätzlich verknüpftes Biphenyl auffasst. Ein Angriff von Ozon auf diese exponierte



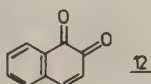
Doppelbindung führt zum Hauptprodukt Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure 11. Das Produkt Phthalsäure kann wieder auf zwei möglichen Wegen entstehen. Im Gegensatz zum Reaktionsverlauf bei Anthracen erscheint hier eine Bildung



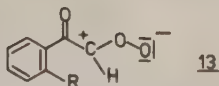
Substrat	Produkte	Lösungs- mittel	Ref.
		Methanol Hexan	(52)
		Eisessig	(53)
		-	(54)
		Eisessig Tetrachlorkohlenstoff	(55)
		Tetrachlorkohlenstoff Methanol, Methylenchlorid Eisessig, t-Butanol	(56)
		Eisessig, Ethanol Chloroform, Tetrachlor- kohlenstoff	(57)
		-	(54)
		1,1,2,2-Tetrachlorethan	(57)

Tab. 4-14 Ozonolyseprodukte von Naphthalin, Anthracen
und Naphthacen

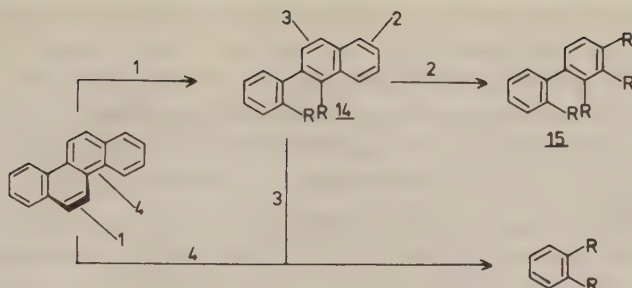
über Weg 3 wahrscheinlicher, da zum einen die 9,10-Bindung im Phenanthren einen deutlicheren Reaktivitätsvorsprung besitzt als irgendeine Position im Anthracen (37) und zum anderen eine Folgereaktion des entstehenden Biphenylderivates mit Ozon leichter verlaufen können sollte als ein elektrophiler Angriff an dem schon mit zwei Carboxylgruppen substituierten Ring der Naphthalindicarbonsäure 2. Beide Reaktionswege lassen sich mit dem Criegee-Mechanismus in Übereinstimmung bringen. Eine Reaktion über Weg 2 könnte unter den gleichen Vorbehalten wie bei o-Benzochinon über o-Naphtochinon verlaufen (12).



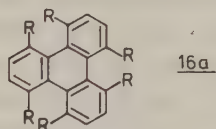
Die Ozonolyse von 11 könnte analog der Reaktion von Biphenyl mit Ozon zu Benzoesäure über das von COPELAND (59) vorgeschlagene Zwitterion 13 zu Phthalsäure führen.



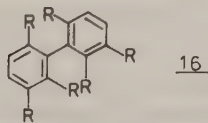
Der Reaktionsverlauf bei Chrysen entspricht zunächst dem der Ozonolyse von Phenanthren. Im ersten Schritt wird die reaktive 5,6-Bindung gespalten. Das Reaktionsprodukt 14 stellt ein Naphthalinderivat dar, das erwartungsgemäss bevorzugt am unsubstituierten Ring zu 15 weiterreagiert. Die Bildung von Phthalsäure über Weg 3 verläuft analog der entsprechenden Reaktion bei Phenanthren. Die Entstehung von Phthalsäure über Weg 4 erscheint noch unwahrscheinlicher als die entsprechende Reaktion von Phenanthren, da die 4a,4b-Bindung in Chrysen aus Symmetriegründen kaum Doppelbindungscharakter aufweisen dürfte.



Überträgt man die Erkenntnisse aus den Reaktionen von Phenanthren und Chrysen mit Ozon auf die Umsetzung von Coronen mit Ozon, so stände als Hauptprodukt ein Triphenylenderivat zu erwarten 16a. Überraschenderweise ist das Hauptpro-

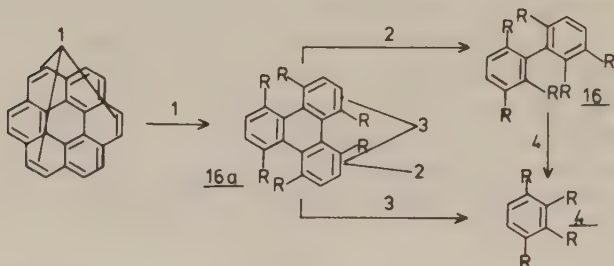


dukt jedoch Biphenyl-2,2',3,3',6,6'-hexacarbonsäure 16.



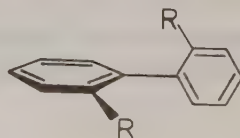
Dieser Befund lässt sich nur so erklären, dass das zunächst entstandene Triphenylenderivat noch genügend reaktiv ist, um trotz zweier Carboxylgruppen pro Benzoleinheit rasch

weiter abgebaut zu werden. Dabei entstehen analog der Reaktion von unsubstituiertem Triphenylen Biphenylderivate (60).



Die Bildung von Benzoltetracarbonsäure lässt sich insgesamt besser über Weg 3 erklären, da bei der Ozonolyse von Chrysen keine Benzoltetracarbonsäure 4 nachgewiesen werden konnte, so dass Biphenylderivate wie 15 und 16 anscheinend gegenüber Ozon inert sind. Über welche weiteren Zwischenstufen der ozonolytische Abbau von Coronen verläuft, ist nicht bekannt. Einen Anhaltspunkt liefert der Nachweis von Phenanthren-9,10-dicarbonsäure als Reaktionsprodukt der Ozonolyse von Triphenylen (60).

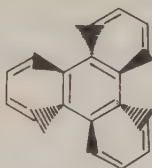
Die Reaktivität von 16a hängt sicherlich mit den sterischen Verhältnissen in diesem Molekül zusammen. Schon im Biphenylsystem kommen sich die beiden 2,2'-Substituenten räumlich sehr nahe. Das System kann einer Einschränkung der freien Drehbarkeit der Substituenten ausweichen, indem die beiden Phenylringe gegeneinander verdreht werden. In der Triphenylenverbindung 16a handelt es sich um



dreimal zwei Substituenten, deren effektive Radien sich erheblich überschneiden, während ein Ausweichen wie bei Biphenylderivaten nicht möglich ist. Am Molekülmodell lässt sich zeigen, dass diese Verhältnisse zu einer propellerartigen Verdrillung des gesamten Moleküls führen sollten. Die daraus resultierenden Ringspannungen und die abnehmenden Wechselwirkungen der p-Orbitale bedingen dann die erhöhte Reaktivität des Systems.

Die in der Literatur beschriebenen Ozonolyseprodukte von Phenanthren und Chrysen sind in Tabelle 4-15 zusammengestellt. Eine Umsetzung von Coronen mit Ozon ist meines Wissens bisher nicht beschrieben worden.

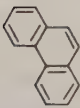
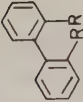
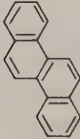
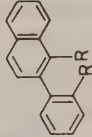
Das auffällige Fehlen von Phthalsäure als Reaktionsprodukt in den zitierten Arbeiten ist auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Während die erwähnten Autoren im allgemeinen äquivalente Ozonmengen einsetzten, wurde in dieser Arbeit in Anbetracht der in Abschnitt 3. formulierten Ziele ein besonders grosser Ozonüberschuss eingesetzt.



verdrilltes Triphenylen

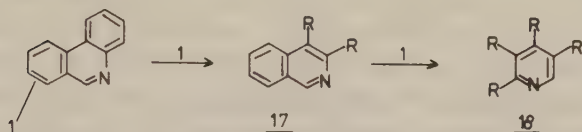
Die Ozonolyse der Hetero-PCA wird entscheidend durch die Heteroatome beeinflusst. In völligem Gegensatz zu Phenanthren reagiert Phenanthridin bevorzugt nicht an der 9,10-Bindung. Vielmehr werden die äusseren Ringe ozonolytisch gespalten, wobei über Chinolindicarbonsäure¹⁾ 17

¹⁾ Mit der gleichen Berechtigung könnte man auch die isomere Isochinolindicarbonsäure formulieren.

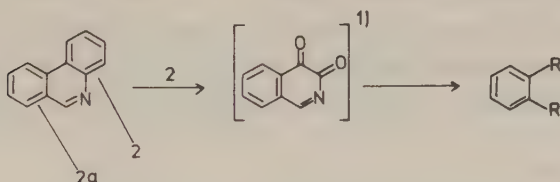
Substrat	Produkte	Lösungs- mittel	Ref.
		Eisessig Methanol, Chloroform Dichlorethan, Eisessig Methanol, Chloroform t-Butanol, Methanol	(61) (62) (63) (64)
		-	(54)

Tab. 4-15 Ozonolyseprodukte von Phenanthren und Chrysen

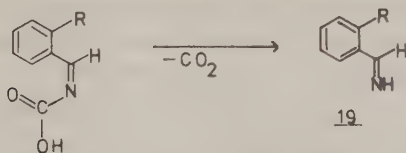
Pyridintetracarbonsäure entsteht 18. Auch die Bildung von



Phthalsäure kann nicht auf dem gleichen Weg wie bei Phenanthren über ein Biphenylderivat verlaufen, so dass man einen Reaktionsverlauf über Weg 2 annehmen muss. Die wei-



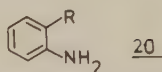
tere Reaktion könnte dann unter Ringöffnung und Decarboxylierung zu der Iminoverbindung 19 führen, die dann durch einen nucleophilen Angriff von Ozon am Kohlenstoffatom der C=N-Bindung weiter abgebaut wird (45).



Da Phenanthridin bezüglich des Heteroatoms nicht symmetrisch ist, muss der Reaktionsverlauf gemäss 2a gesondert betrachtet werden. Dieser Weg sollte zunächst zu

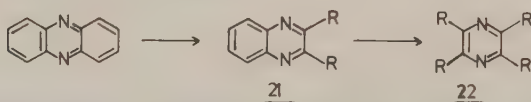
¹⁾ Für diese Verbindung gilt sinngemäss die Anmerkung über o-Benzochinon.

Anthranilsäure 20 führen. Diese Verbindung konnte unter



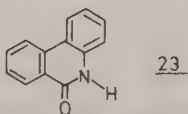
den Reaktionsprodukten von Phenanthridin nicht nachgewiesen werden, so dass diese Bestätigung für den vorgeschlagenen Reaktionsweg noch aussteht. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass Anthranilsäure reaktiv genug ist, um unter den herrschenden Reaktionsbedingungen völlig zu Oxalsäure abgebaut zu werden, und aus diesem Grunde nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Ozonolyse von Phenazin führte erwartungsgemäss zu Chinoxalindicarbonsäure 21 und teilweise weiter zu Pyrazintetracarbonsäure 22. Diese Befunde belegen die bei



Anthracen formulierte Entstehung von Benzoltetracarbonsäure.

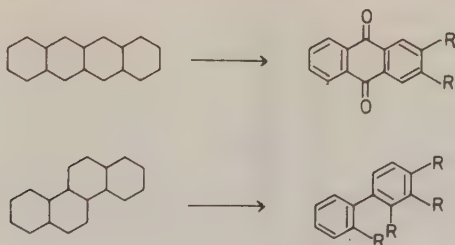
Während eine Ozonolyse von Phenazin meines Wissens bisher nicht beschrieben ist, berichtet MORICONI (65) über Chinolindicarbonsäure und ein zyklisches Amid 23 als Produkte der Umsetzung von Phenanthridin mit Ozon in Methylenchlorid.



Die Reaktionen aller hier untersuchten PCA führen zu Oxalsäure und, mit Ausnahme von Coronen und Phenazin,

zu Phthalsäure als den Produkten, die am weitesten abgebaut sind. Diese Verbindungen entstehen allerdings in vielen Fällen auf Reaktionsnebenwegen. Auch durch erhöhte Ozonierungsdauer, die in einem Fall bis auf 90 Minuten ausgedehnt wurde, konnten die eingesetzten PCA nicht vollständig zu Phthalsäure und Oxalsäure, geschweige denn zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden. Abbildung 4-10 zeigt die Gaschromatogramme der Reaktionsprodukte von Anthracen und Chrysen nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer.

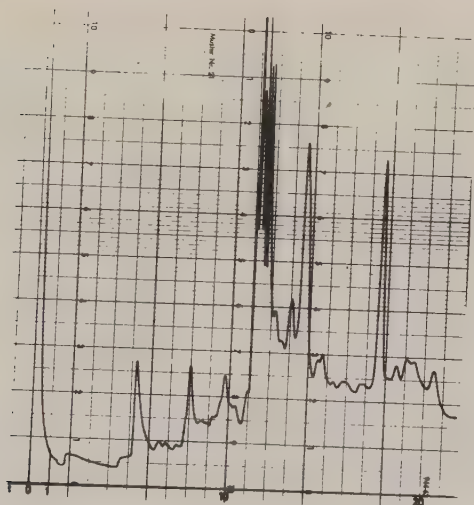
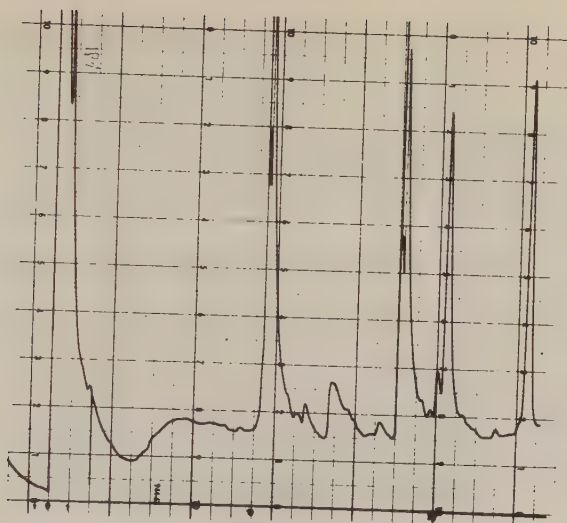
Die Bildung der Hauptprodukte der Ozonolyse von PCA folgt einem Prinzip "maximaler Aromatizität". Diese Verbindungen können als aus verknüpften, substituierten Benzoleinheiten aufgebaut aufgefasst werden, die durch alternierende Oxidation des ursprünglichen PCA-Gerüsts entstehen. Diese Substanzen sind infolge der Desakti-



vierung durch die Carboxyl- und Carbonylgruppen gegen weitere Ozonangriffe inert.

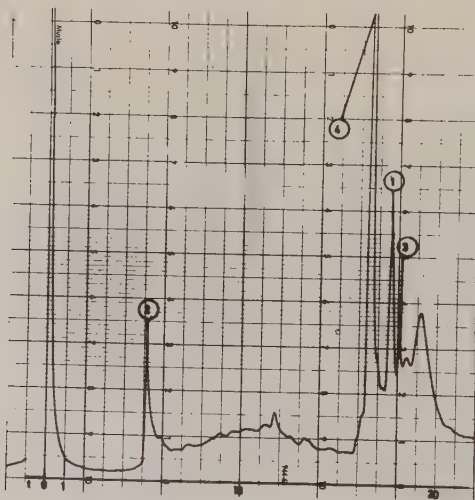
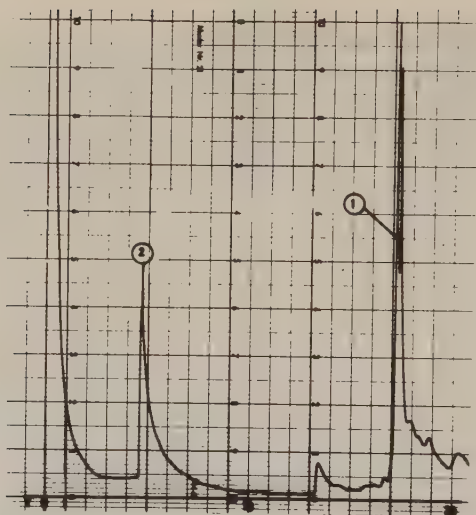
Das Reaktionsverhalten von Phthalsäure und Oxalsäure gegenüber Ozon wurde gesondert untersucht. Abbildung 5-2 (S. 72) zeigt die Chromatogramme von Phthalsäure und Oxalsäure nach Ozoneinwirkung im Vergleich zu unbehandelten Proben. Weder Phthalsäure noch Oxalsäure werden durch Ozon merklich abgebaut. Die geringere Phthalsäurekonzentration der Probelösung ist eine Folge der Aufarbeitungsverluste (vgl. 4.2.1).

PCA können also unter den in dieser Arbeit angewendeten Ozonierungsbedingungen, deren technischer Einsatz wegen der erforderlichen hohen Ozonmengen betriebswirtschaftlich nicht vertretbar sein kann, nicht zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.



Anthracen: oben 30 min Ozon, GC-Starttemperatur 60 C
unten 10 min Ozon, GC-Standardbedingungen

Abb. 4-10 Gaschromatogramme: Produkte bei unterschiedlicher
Reaktionsdauer



Chrysen: oben 90min Ozon, GC-Standardbedingungen
unten 20 min Ozon, GC-Standardbedingungen
zur Erklärung der Ziffern vgl. 4.2.2.5

Abb. 4-10 Gaschromatogramme: Produkte bei unterschiedlicher Reaktionsdauer

5. Versuchsdurchführung

5.1 Vorbereitende Versuche

Die vorbereitenden Versuche dienten zur Entwicklung der Methoden und zur Erhebung der Daten, die zur Durchführung und Parametrisierung der Ozonierungsexperimente benötigt wurden.

5.1.1 Herstellung der PCA-Stammlösungen; Eichmessungen

PCA-Stammlösungen wurden zur Aufstellung von Eichkurven für photometrische Bestimmungen und zur Herstellung der PCA-Wasser-Systeme mit genau bekannten PCA-Konzentrationen benötigt. Die eingesetzten PCA wurden von ALDRICH-EUROPE bezogen, sie wiesen Gehalte von >98 % auf. In Tabelle 5-1 sind die Schmelzpunkte der PCA den Literaturwerten nach (68) gegenübergestellt.

	exp.	Lit.
Naphthalin	80 - 81	80.2
Anthracen	215 - 216	216
Phenanthren	99 - 100	101
Naphthacen	300	335
Chrysen	250 - 253	254
Coronen	300	438
Phenanthridin	105 - 107	106
Phenazin	174 - 177	171

Tab. 5-1 Schmelzpunkte der PCA

Das als Lösungsmittel benutzte Chloroform wurde mit Calciumchlorid geschüttelt und anschliessend über eine Vigreux-Kolonne destilliert (Kp. 60.5 unter Normaldruck).

Die PCA-Stammlösungen wurden in 100 bzw. 50 ml-Messkolben hergestellt und im Dunkeln aufbewahrt. In Tabelle 5-2 finden sich Konzentrationsangaben, Extinktionen und Messwellenlängen der photometrischen Eichmessungen. Alle photometrischen Messungen wurden mit einem Spektralphoto-

									Korrelations- koeffizient
Naphthalin		c mg/100 ml	3.09	1.55	0.62	0.31	0.062		0.9999
$\lambda = 280 \text{ nm}$	E		1.77	0.608	0.263	0.154	0.064		
Anthracen		c mg/100 ml	3.44	1.72	0.690	0.345	0.070		0.9998
$\lambda = 380 \text{ nm}$	E		1.11	0.578	0.221	0.105	0.031		
Phenanthren		c mg/100 ml	6.08	3.04	1.22				0.9999
$\lambda = 300 \text{ nm}$	E		0.981	0.495	0.198				
Naphthacen		c mg/100 ml	2.79	1.39	0.560	0.280			0.9941
$\lambda = 476 \text{ nm}$	E		0.772	0.437	0.177	0.078			
Chrysen		c mg/100 ml	5.93	2.97	1.19	0.590			0.9995
$\lambda = 310 \text{ nm}$	E		2	1.58	0.630	0.345			
Coronen		c mg/100 ml	2.15	1.08	0.430	0.220			0.9999
$\lambda = 340 \text{ nm}$	E			1.115	0.470	0.257			
Phenazin		c mg/100 ml	2.58	1.29	0.52				0.9999
$\lambda = 370 \text{ nm}$	E		1.675	0.830	0.337				
Phenanthridin		c mg/100 ml	2.87	1.44	0.57				0.9999
$\lambda = 300 \text{ nm}$	E		0.826	0.415	0.170				

Tab. 5-2 Photometrische Daten der PCA

meter PMQ II der Fa. ZEISS in 10 mm-Quarzküvetten gegen Chloroform durchgeführt.

Die Stammlösungen zur Herstellung der PCA-Wasser-Systeme wurden möglichst konzentriert angesetzt und dann aliquote Teile abpipettiert. Die Konzentrationsangaben für diese Lösungen sind in Tabelle 5-3 zusammengestellt.

Naphthalin	12.65	10.87	10.09	13.51	
Anthracen	10.38	11.88	13.21	14.22	11.22
Phenanthren	9.15	12.72	13.06		
Naphthacen	2.22	3.20	3.58		
Chrysen	8.30	3.69			
Coronen	7.38	3.33	3.27		
Phenanthridin	4.05				
Phenazin	9.58				

Tab. 5-3 Stammlösungen der PCA (mg/100 ml)

5.1.2 Einbringungsmethoden und Wiederfindungsraten

Bei den anfänglichen Experimenten unter Verwendung von Aceton und Eisessig als Lösungsmitteln für die Stammlösungen wurden Volumenanteile, die einem Gehalt von ca. 1 mg entsprachen, abpipettiert und mit 500 ml Wasser¹⁾ gründlich gemischt.

Diese Methode führte allerdings zu Störungen bei den photometrischen Bestimmungen bei Wellenlängen unter 320 nm, der Absorptionskante von Aceton. Die Verwendung von Eisessig stellte auch keine befriedigende Lösung dar, da diese Substanz zum einen PCA schlechter löst als Aceton und zum anderen 10 ml Eisessig in 500 ml Wasser eine etwa 0.3 N Essigsäure ergeben, was unerwünscht saure Lösungen bedeutet hätte.

Als brauchbare Methode für alle PCA stellte sich die

¹⁾ Unter Wasser wird entsalztes, bidestilliertes Wasser verstanden, das in Glasflaschen aufbewahrt wurde.

Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel für die Stammlösungen und von Methanol als Lösungsvermittler heraus. Zur Herstellung der PCA-Wasser-Systeme wurden je nach Gehalt 10 - 25 ml der betreffenden Stammlösung in einen 1l-Rundkolben pipettiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 70 C Badtemperatur abgedampft, bis die Restlösung den Kolben als Lösungsfilm benetzte. Darauf wurde der Verdampfer stillgesetzt, so dass sich der Rest am tiefsten Punkt des Kolbens sammeln konnte. Jetzt wurde kurz evakuiert und die Lösung weiter eingeeengt, bis gerade die erste Kristallbildung sichtbar wurde. Dann wurde der Kolben rasch aus dem Wasserbad genommen und die Kristallansätze durch kurzes Schwenken wieder gelöst. Anschliessend wurden ebenfalls rasch 5 ml Methanol p.a. und 500 ml Wasser zugegeben. Der verschlossene Kolben blieb nach drei Minuten kräftigen Schüttelns weitere fünfzehn Minuten stehen, um zu kontrollieren, ob Entmischung auftrat. Nur wenn dies nicht der Fall war, wurde das Gemisch für anschliessende Experimente benutzt und anderenfalls verworfen, da nicht genügend homogene Systeme die Reaktionsdauer der Ozonierung stark verlängern.

In den Wiederfindungsexperimenten wurden die so hergestellten PCA-Wasser-Systeme mit je 10 ml Chloroform fünfmal extrahiert. Die Extrakte wurden in einem 50 ml-Messkolben gesammelt und anschliessend auf 50 ml aufgefüllt. Aus dem photometrisch bestimmten Gehalt der Extrakte und der eingesetzten PCA-Menge ergab sich die Wiederfindungsrate. Die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche sind in Tabelle 5-4 zusammengestellt.

5.1.3 Verteilung von PCA in Wasser

Zur Ermittlung des Verteilungsgrades wurden PCA-Wasser-Systeme, die Naphthalin, Anthracen oder Naphthacen enthielten und, wie oben beschrieben, hergestellt worden waren, durch ein Millipore-Filter gesaugt, das eine Poren-

weite von 0.45 μ m aufwies. Das Filtrat wurde dann, wie

	eingesetzt (mg)	E	gefunden (mg)
Naphthalin	1.009	0.268	0.391
	1.009	0.445	0.567
Anthracen	1.321	0.761	1.283
	1.321	0.800	1.293
Phenanthren	1.272	0.500	1.231
	1.272	0.589	1.508
Naphthacen	0.555	0.225	0.370
	0.555	0.215	0.352
Coronen	0.738	1.286	0.782
	0.738	1.296	0.790
Chrysen	0.830	0.720	0.775
	0.830	0.730	0.808
Phenazin	0.958	1.117	0.877
	0.958	1.255	0.978
Phenanthridin	0.405	0.263	0.395
	0.405	0.287	0.493

Tab. 5-4 Wiederfindungsversuche: PCA

geschildert, auf seinen PCA-Gehalt untersucht. Die gewählte Porenweite entspricht genau der Grenze zwischen den Teilchengrößen grobdisperser und kolloiddisperser Systeme, so dass der im Filtrat befindliche Anteil kolloid- oder molekulardispers ist. In den Werten von Tabelle 5-5 sind die Wiederfindungsraten der einzelnen PCA berücksichtigt.

5.2 Ozonierungsexperimente

Die Ozonierungsexperimente wurden mit einem Ozongenerator OZ 1 der Fa. FISCHER LABORTECHNIK durchgeführt. Das Gerät wurde mit reinem Sauerstoff betrieben, da

	eingesetzt (mg)	E	Filtrat (mg)
Naphthalin	1.072	0.160	0.316
	1.072	0.214	0.423
Anthracen	1.122	0.060	0.078
	1.122	0.112	0.146
Naphthacen	0.575	0.007	0.030
	0.575	0.008	0.030

Tab. 5-5 Verteilung von PCA in Wasser

so die Bildung von Stickoxiden (NO_x) vermieden werden kann. In Abbildung 5-1 ist der verwendete Versuchsaufbau skizziert. Der Sauerstoff wurde vor seinem Eintritt

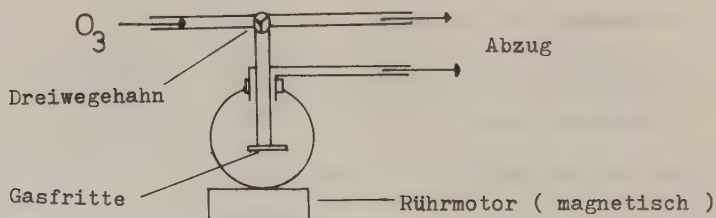


Abb. 5-1 Ozonierungsapparatur

in den Ozongenerator in der üblichen Weise getrocknet und gereinigt. Der Sauerstofffluss wurde mit Hilfe eines Durchflussreglers am Ozongenerator bei allen Versuchen auf 10 l/h eingestellt.

5.2.1 Bestimmung des Ozonflusses

Da der eingesetzte Sauerstoff nur zum Teil in Ozon umgewandelt wird, musste die bei der gewählten Durchflussrate entstehende Ozonmenge in mg/min bestimmt werden. Dazu wurde das Reaktionsgefäß mit 50 ml Kaliumiodidlösung beschickt, die 40g Kaliumiodid pro Liter enthielt.

Dann wurden 20 ml Schwefel(VI)säure (2N) und 100 ml Wasser hinzugefügt. In diese Lösung wurde unter kräftigem Rühren Ozon eingeleitet.



Das ausgeschiedene Iod wurde dann mit 0.1N Thiosulfatlösung titriert. In Tabelle 5-6 sind die Ergebnisse der Ozonbestimmungen zusammengestellt.

Einleitungs- dauer (min)	Verbrauch an Thiosulfat (ml)	Ozon (mg)
5	28.2	66.26
5	31.9	74.96 ⁺
5	28.2	66.26
5	25.0	58.75
5	25.4	59.68
2.5	12.7	29.85
2.5	12.7	29.85

⁺während des Versuches änderte sich der Durchfluss

Tab. 5-6 Ozonbestimmungen

Aus diesen Daten errechnet sich ein mittlerer Ozonfluss von 12.34 mg/min, eine Menge, die einen genügend hohen Ozonüberschuss gewährleistet (vgl. 4.1.4).

5.2.2 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Mit Hilfe dieser Versuche sollte ermittelt werden, welche Ozonierungsdauer für die vollständige Umsetzung der eingesetzten PCA-Mengen erforderlich ist und ob der angewendete Ozonüberschuss zu einem Reaktionsverlauf nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung führt. Die PCA-Wasser-Systeme wurden wie beschrieben hergestellt. Sie enthielten ca. 1mg PCA in 500 ml Wasser. Zuerst wurde jeweils 2.5 min ozoniert. Die Zeitdauer der weiteren Versuche richtete sich nach der in dem ersten Experiment

erreichten Umsetzung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in Tabelle 5-7.

	Reaktions- dauer (min)	eingesetzt		gefunden	
		mg	mMol	mg	mMol
Naphthalin	0	1.009	0.0079	0.567	0.0044
	0.5	1.351	0.0105	0.437	0.0034
	1.0	1.351	0.0105	0.271	0.0021
	1.0	1.351	0.0105	0.260	0.0020
	2.5	1.351	0.0105	0.040	0.0004
	2.5	1.351	0.0105	0.039	0.0004
	5.0	1.009	0.0079	0.015	0.0001
	5.0	1.009	0.0079	0.020	0.0002
Anthracen	0	1.321	0.0074	1.283	0.0072
	2.5	1.321	0.0074	0.462	0.0026
	5.0	1.321	0.0074	0.345	0.0019
	7.5	1.321	0.0074	0.086	0.0005
	10.0	1.321	0.0074	0.020	0.0001
Phenanthren	0	1.272	0.0071	1.231	0.0069
	0.5	1.306	0.0073	0.768	0.0043
	1.0	1.272	0.0071	0.495	0.0027
	2.5	1.272	0.0071	0.391	0.0021
	30.0	1.306	0.0073	0.365	0.0020
Naphthacen	0	0.320	0.0014	0.205	0.0009
	1.0	0.320	0.0014	0.154	0.0007
	2.5	0.320	0.0014	0.087	0.0004
	5.0	0.320	0.0014	0.000	0.0000
Chrysen	0	0.830	0.0036	0.665	0.0029
	1.0	0.830	0.0036	0.545	0.0024
	2.5	0.830	0.0036	0.438	0.0019
	5.0	0.830	0.0036	0.354	0.0016
	7.5	0.830	0.0036	0.216	0.0010
	10.0	0.830	0.0036	0.135	0.0006
Coronen	0	0.738	0.0025	0.790	0.0026
	2.5	0.738	0.0025	0.785	0.0026
	5.0	0.738	0.0025	0.549	0.0018
	10.0	0.738	0.0025	0.561	0.0019
	20.0	0.327	0.0011	0.170	0.0006
	30.0	0.327	0.0011	0.057	0.0002
Phenanthridin	0	0.405	0.0023	0.480	0.0027
	1.0	0.405	0.0023	0.351	0.0020
	2.5	0.405	0.0023	0.333	0.0019
	5.0	0.405	0.0023	0.270	0.0015
	10.0	0.405	0.0023	0.193	0.0011

Fortsetzung nächste Seite

Phenazin	0	0.958	0.0053	0.928	0.0052
	0.5	0.958	0.0053	0.617	0.0034
	1.0	0.958	0.0053	0.561	0.0031
	2.5	0.958	0.0053	0.274	0.0015
	5.0	0.958	0.0053	0.013	0.00007

Tab. 5-7 Abbau von PCA in Abhängigkeit von der Ozonierungsdauer

Zur Auswertung wurden die Messwerte entsprechend dem Ansatz

$$\ln \text{PCA} = k' t + \ln C \quad (\text{vgl. 4.1.4})$$

einer Regressionsrechnung unterzogen. Diese Rechnungen wurden mit einem programmierbaren Tischrechner HP 9830 mit Hilfe eines Standardprogrammes durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Aufgrund der ermittelten Abbauraten wurden die Reaktionszeiten für die Umsetzungen zur Identifizierung der Reaktionsprodukte festgelegt. Die eingesetzten PCA-Wasser-Systeme wurden wie beschrieben hergestellt und ozoniert. In Tabelle 5-8 sind die Angaben über Reaktionsdauer und PCA-Gehalt derjenigen Ansätze zusammengestellt, von denen die Chromatogramme in Abschnitt 4. stammen.

	Reaktions- dauer (min)	Konzentra- tion (mg/500 ml)
Naphthalin	5	1.361
Anthracen	10	1.422
	30	1.122
Phenanthren	10	1.306
Naphthacen	10	1.790
Chrysen	20	1.845
	90	0.830
Coronen	30	0.981
Phenazin	10	0.958
Phenanthridin	15	0.810

Tab. 5-8 Reaktionsansätze zur Identifizierung der Reaktionsprodukte

5.2.3 Weitere Reaktionen

Zur Herstellung von o-Benzochinon wurde 1 g 1,2-Dihydroxybenzol in 100 ml Methanol (80 % (v/v)) gelöst. Dann wurden 0.02 g Mangan(II)chlorid und 1 g Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Durch diese Lösung wurde 60 min Sauerstoff geleitet (47). Aus der resultierenden kirschroten Lösung konnte kein o-Benzochinon isoliert werden, sondern es wurde ein brauner, viskoser Rückstand erhalten, vermutlich Folgeprodukte von Benzochinon. Das gleiche Resultat wurde bei der Umsetzung von 0.1 g Dihydroxybenzol mit 50 ml Wasserstoffperoxidlösung (30 % in Wasser), die über Nacht stehengelassen wurden, erzielt. Dieser Ansatz wurde dann mit 500 ml Wasser versetzt und 30 min ozoniert, wobei die Rotfärbung verschwand. Als einziges Ozonierungsprodukt trat Oxalsäure auf. Auch die direkte Umsetzung von Dihydroxybenzol mit Ozon führt nur zu Oxalsäure.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Phthalsäure und Oxalsäure gegenüber Ozon wurden 2.37 mg Oxalsäure in 500 ml Wasser 30 min ozoniert und 2.90 mg Phthalsäure in 500 ml Wasser 60 min. Der Vergleich der Gaschromatogramme, die nach der Aufarbeitung von diesen Lösungen und nicht ozonierten Vergleichslösungen gemessen wurden, zeigt, dass weder Phthalsäure noch Oxalsäure von Ozon merklich abgebaut werden (Abb. 5-2).

Der Unterschied in der Peakhöhe bei Phthalsäure resultiert daraus, dass die Vergleichslösung nicht dem Aufarbeitungsgang unterzogen wurde. Daher fällt dieser Wert um 20 % zu gross aus (vgl. 5.3.1).

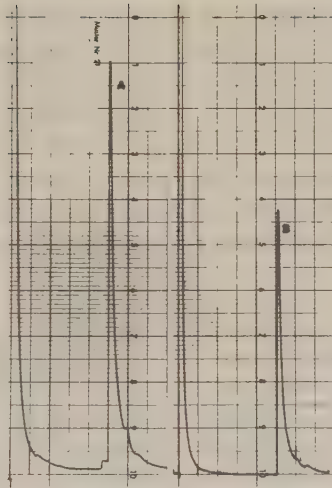
5.3 Aufarbeitung der Reaktionsansätze

5.3.1 Anreicherung und Blindwertproblem

Nach der Ozonierung wurde zunächst fünf Minuten ein Luftstrom durch die Reaktionslösungen gesaugt, um das restliche Ozon zu entfernen. Darauf wurde das Wasser am Rotati-

Phthalsäure:

- A ozoniert
(Abschw. $16 \cdot 10^{-11}$)
B Vergleich
(Abschw. $32 \cdot 10^{-11}$)



Oxalsäure:

- A Vergleich (2.11 mg)
B Vergleich (1.00 mg)
unaufgearbeitet
C ozoniert (2.37 mg)
(Abschw. $32 \cdot 10^{-11}$)

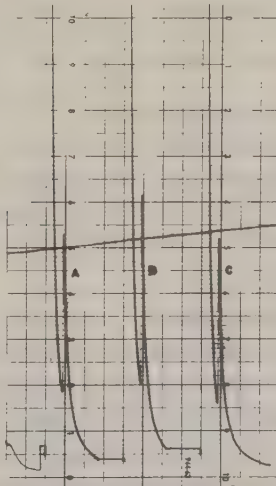


Abb. 5-2 Reaktionsverhalten von Oxalsäure und Phthalsäure gegenüber Ozon

onsverdampfer bei 70 C Wasserbadtemperatur und Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 ml Methanol aufgenommen und in einen 50 ml-Rundkolben überführt. Die Wirksamkeit dieses Aufarbeitungsschrittes wurde am Beispiel der Phthalsäure untersucht. Dazu wurde eine Phthalsäurelösung, die 2.97 mg Phthalsäure in 500 ml Wasser enthielt, der geschilderten Prozedur unterzogen. Die dabei erhaltene methanolische Lösung wurde auf 50 ml aufgefüllt und ihr Gehalt photometrisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5-9 dargestellt.

Eichmessungen:		Wiederfindungsversuche:		
mg/50 ml	E	eingesetzt (mg)	E gefunden	(mg/50 ml)
6.27	0.695	2.97	0.296	2.67
3.76	0.420	2.97	0.248	2.25
2.51	0.280			

Messwellenlänge: = 260 nm

Tab. 5-9 Aufarbeitungsverluste bei Phthalsäure

Die Aufarbeitungsverluste sind sicherlich darauf zurückzuführen, dass sich die methanolischen Lösungen nicht restlos aus dem Reaktionskolben entfernen liessen. Durch Spülen mit weiteren 5 ml Methanol liesse sich leicht Abhilfe schaffen. Weitere Untersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt.

Bei der beschriebenen Aufarbeitung musste damit gerechnet werden, dass auch alle nicht leichtflüchtigen Wasserinhaltsstoffe mit angereichert würden. Um diesen Untergrund so gering wie möglich zu halten, wurde das benutzte Wasser direkt der Bidest-Anlage entnommen, ohne dass es mit Schläuchen oder Nicht-Glas-Gefässen in Kontakt kam. Dennoch konnten in dem benutzten Wasser Verunreinigungen nachgewiesen werden, von denen eine als Phthalsäureoctyl-

ester identifiziert werden konnte. Die Anwesenheit dieser als Weichmacher weit verbreiteten Substanz in bidestilliertem Wasser ist vermutlich auf Effekte wie Wasserdampfdestillation zurückzuführen. Der vorhandene Untergrund stellte insgesamt in Menge und Retentionszeit keine ernsthafte Störung dar (Abb. 5-3).

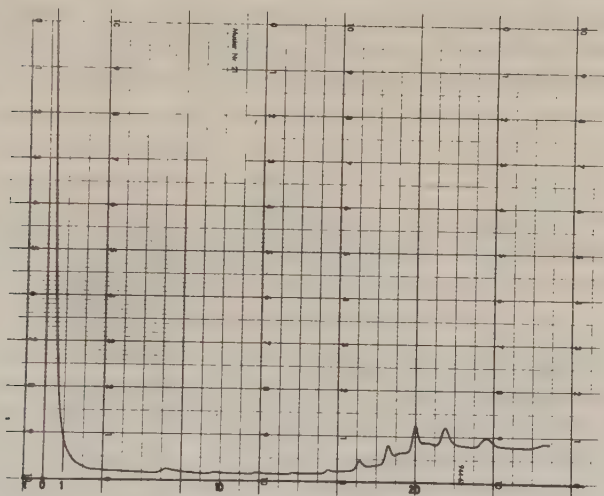
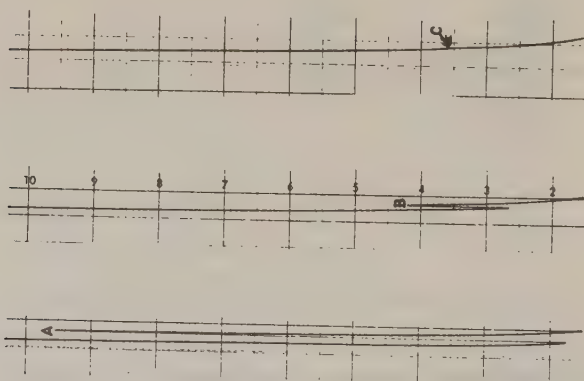


Abb. 5-3 Gaschromatogramm: Untergrund aus bidestilliertem Wasser (Abschwächung: $8 \cdot 10^{\text{exp } -11}$)

5.3.2 Veresterung

Die nach der Aufarbeitung erhaltene Lösung wurde wieder eingedampft und der Rückstand mit 1 ml Methanol aufgenommen. Dann wurde etherische Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugetropft. Die Diazomethanlösung war 0.2M und wurde nach einer Standardmethode aus N-Nitrosomethylharnstoff hergestellt. Die fertige Lösung wurde im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sie sich als durchaus haltbar erwies.

Nach beendeter Umsetzung wurde wieder zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 1 ml Chloroform aufgenommen. Diese Lösungen wurden dann gaschromatographisch weiter untersucht. Zum Nachweis von Oxalsäure als Methylester wurde der letzte Schritt verändert, da Oxalsäuredimethylester schon bei 40 C Wasserbadtemperatur und Wasserstrahlpumpenvakuum binnen kurzer Zeit quantitativ verschwindet. (Abb. 5-4). Daher wurde in diesen Fällen die etherische Lösung mit einem Fön vorsichtig erwärmt und eingeeengt, ohne das Lösungsmittel vollständig zu entfernen.



- A Lösungsmittel zur Hälfte entfernt
- B 1 min nach der völligen Entfernung des Lösungsmittels
- C 6 min nach der völligen Entfernung des Lösungsmittels

Abb. 5-4 Flüchtigkeit von Oxalsäuredimethylester

5.4 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie ist die Methode der Wahl zur Trennung und Identifizierung kleiner Mengen von Gemischen hinreichend flüchtiger Substanzen. Die Identifizierung kann vorgenommen werden, indem Vergleichsproben bekannter Zusammensetzung der Substanzen, die man in einem Gemisch vermutet, gemessen werden. Eine andere Möglichkeit besteht im Einsatz eines substanzspezifischen Detektionssystems (z.B. ECD, MS). Die entscheidende gaschromatographische Messgrösse, abgesehen von der Peakgrösse, ist die Retentionszeit der zu identifizierenden Substanz. Damit ergibt sich die Notwendigkeit, für Messungen, die sich über einen längeren Zeitraum erstrecken, Standardprozeduren einzuführen, die ein reproduzierbares Arbeiten gewährleisten. Eine weitere analytische Forderung an diese Prozeduren ist, dass eine möglichst gute Trennung des Gemisches in möglichst kurzer Zeit erreicht werden soll.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Trennungen wurden an einem Gaschromatographen VARIAN AEROGRAPH 1400 ausgearbeitet, mit dem auch die anderen GC-Untersuchungen durchgeführt wurden. Die GC-MS-Läufe wurden aus technischen Gründen von der Serviceabteilung des Fachbereiches vorgenommen. Dabei wurden die für die Trennungen erarbeiteten GC-Parameter so genau wie möglich reproduziert (vgl. 5.5). Eine entscheidende Voraussetzung war dabei der Einsatz zweier möglichst identischer Trennsäulen. Daher wurde bei der Standardisierung der Trennbedingungen auf die verfügbare Kapillartechnik verzichtet, da Kapillar-GC-MS-Läufe nicht möglich waren. Es wurden statt dessen gepackte Edelstahlsäulen von 1.50 m Länge und 1/8" Durchmesser benutzt, die mit 3% SE 30 auf Chromosorb gefüllt waren. In Tabelle 5-10 finden sich die GC-Standardbedingungen, unter denen die Chromatogramme der Abbildungen 4-2 bis 4-9 aufgenommen wurden. Die Injektionen wurden mit einer 1 µl-HAMILTON-Spritze vorgenommen. Dabei wurden jeweils 0.5 µl in-

jiziert und die Nadel 10 s im Einspritzblock belassen.

Detektor:	FID
	Temperatur: 230 C
Brenngase:	Wasserstoff: 30 ml/min
	synth. Luft: 200 ml/min
Trägergas:	Stickstoff: 40 ml/min
Einspritz-	
block:	Temperatur: 180 C
Säule:	Material: Edelstahl
	Art: gepackt
	Füllung: 3% SE 30 auf Chromosorb
	Länge: 1.50 m
	Querschnitt: 1/8"
Säulentem-	
peratur:	bei Injektion: 100 C
	1 min nach Beginn des Lösungsmittel-
	peaks Start eines Temperaturprogramms
	mit 8 C/min
	Endtemperatur: 250 C

Tab. 5-10 GC-Standardbedingungen

Nach der Injektion wurde die Spritze zweimal mit Chloroform gespült. Die GC-Läufe wurden nach 30 min als beendet angesehen. In keinem Fall traten nach dieser Zeit weitere Signale auf. Die Messungen zum Nachweis von Oxalsäure wurden bei einer Säulentemperatur von 60 C isotherm unter sonst unveränderten Bedingungen durchgeführt.

In Tabelle 5-11 sind die relativen Retentionszeiten der Methylester der Ozonolyseprodukte der PCA zusammengestellt. Als Bezugssubstanz wurde Phthalsäuredimethylester gewählt, da diese Verbindung in fast allen Reaktionsproduktgemischen vorkam und nicht zugesetzt werden musste. Die Reihenfolge der Retentionszeiten ist auf unpolaren Phasen wie SE 30 bei vergleichbaren Verbindungen mit den Siedepunkten und damit in erster Näherung mit den Molmassen korreliert, wie aus den Daten der Tabelle 5-12

hervorgeht. Verglichen wurden Benzol- und Pyridin- bzw.

1	Phthalaldehydcarbonsäure	0.90
2	Phthalsäure	1.00
3	Pyrazintetraaldehyd	1.32
4	2-Formylbiphenyl-2'-carbon- säure	2.11
5	Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure	2.26
6	Anthrachinon	2.27
7	Chinoxalindicarbonsäure	2.27
8	Chinolindicarbonsäure	2.29
9	Pyridinaldehydtricarbonsäure	2.56
10	Pyrazintetracarbonsäure	2.61
11	Benzoltetracarbonsäure	2.75
12	Phthalsäure	3.47 ⁺
13	Naphthacendion	3.51
14	Biphenyl-2,2',3,4-tetracar- bonsäure	3.53
15	2-(Phenyl-2-carbonsäure)naphth- aldehyd	3.54
16	Anthrachinondicarbonsäure	3.70
17	Triphenylenpentaaldehydcarbon- säure	3.81
18	Biphenyl-2,2',3,3',6,6'-hexa- carbonsäure	4.18

⁺Phthalsäuredioctylester; alle anderen Säuren als Methylester

Tab. 5-11 Relative Retentionszeiten unter Standard-
bedingungen

Pyrazinderivate (A), Chinone (B) und Biphenylderivate (C). Die Siedepunkte wurden, soweit sie bekannt sind, den einschlägigen Handbüchern entnommen.

Die Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Messungen wurde anhand der Retentionszeiten von Phthalsäuredimethylester und Phthalsäuredioctylester überprüft. Die in Tabelle 5-13 aufgeführten Retentionszeiten wurden den in 4.2 abgebildeten Chromatogrammen entnommen. Diese Messungen umfassen einen Zeitraum von zehn Monaten.

		Molmasse	Kp. (C)
A	1	164	220
	2	194	283
	3	190	-
	9	281	-
	10	282	-
	11	310	-
	12	280	-
B	6	208	379
	13	258	subl.
	16	324	-
C	4	240	-
	5	270	206 ₁₄
	14	386	-
	18	502	-
			-

Tab. 5-12 Zusammenhang zwischen relativen Retentionszeiten und der Molmasse

Phthalsäure- dimethylester	Phthalsäure- dioctylester	
RT	RT	RRT
4.95	17.75	3.58
5.20	17.70	3.40
5.35	18.00	3.36
5.10	17.85	3.50
5.10	17.90	3.50
4.85	17.50	-
5.15	17.90	-

$$\bar{x} = 5.10$$

$$s = 0.16$$

$$\bar{x} = 17.80$$

$$s = 0.17$$

$$\bar{x} = 3.47$$

$$s = 0.08$$

RT Retentionszeit RRT relative Retentionszeit

Tab. 5-13 Reproduzierbarkeit von Retentionszeiten

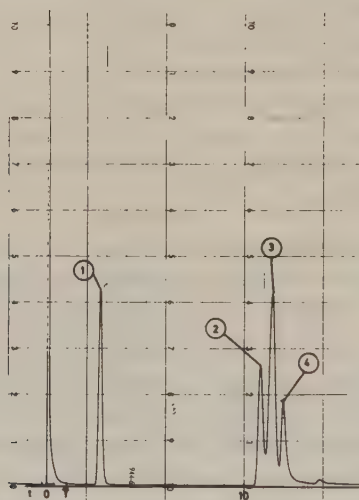
Aus den Standardabweichungen der Messreihen geht hervor, dass der mittlere Fehler nicht oder nur wenig von der Retentionszeit abhängt, so dass die Messungen grösserer Retentionszeiten relativ genauer sind. Der Messfehler setzt sich aus dem Ablesefehler, der ± 0.05 min beträgt, und dem Fehler bei der Einstellung des Trägergasstromes, der ± 2 ml/min beträgt, zusammen. Durch die Berechnung von relativen Retentionszeiten kann der mittlere Fehler um 50 % reduziert werden.

Um eine Identifizierung über die Retentionszeiten weiter abzusichern, kann die zu untersuchende Probe zusammen mit Testlösungen bekannter Zusammensetzung chromatographiert werden. Von dieser Möglichkeit wurde beim Nachweis von Oxalsäure, Phthalsäure, Anthrachinon und Phthalaldehyd Gebrauch gemacht, da in diesen Fällen Vergleichsproben einfach zugänglich waren. Von den Vergleichslösungen, die ca. 0.1 g Substanz in 2 ml Chloroform enthielten, wurden 0.05 bis 0.1 μ l gemeinsam mit 0.5 μ l der zu untersuchenden Lösung injiziert. Carbonsäuren wurden zuvor wie beschrieben verestert.

Die Gaschromatographie wurde ausser zur Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte auch zur Reinheitskontrolle der benutzten PCA eingesetzt. Insbesondere die Untersuchung von Phenanthren und Phenanthridin war von Bedeutung, um sicherzustellen, dass das beschriebene Reaktionsprodukt Phthalsäure nicht von etwaigen Verunreinigungen herrührt. Für diese Experimente wurden Glaskapillaren eingesetzt, da sich Anthracen und Phenanthren auf gepackten Säulen nicht einmal andeutungsweise trennen lassen (69) (Abb. 5-5).

Zunächst wurde der Gaschromatograph für den wahlweisen Einsatz von Säulen oder Kapillaren betriebsbereit gemacht. Beim Anschluss von Kapillaren an den Detektor ist darauf zu achten, dass das Totvolumen so klein wie möglich gehalten wird, da sonst erhebliche Verluste an

Trennleistung eintreten (70). Da Glaskapillaren in der



1 Naphthalin 2 Phenazin 3 Anthracen und Phenanthren
4 Phenanthridin

Abb. 5-5 Gaschromatogramm: PCA

Handhabung etwas delikate sind, wurde eine Stahlkapillare in den Detektorblock eingeführt und mittels Teflon-Schrumpfschlauch mit der Trennkapillare verbunden (Abb. 5-6). Der Anschluss an den Injektorblock wurde über ein an einem Ende zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr ebenfalls mittels Teflon-Schrumpfschlauch hergestellt (Abb. 5-7). Die Schrumpfschlauchverbindung am Injektor musste zusätzlich verkittet werden, da sie sonst bei Temperaturen über 120 C dem Trägergasdruck nicht standhielt. Als Kitt wurde ein Gemisch von Magnesiumoxid, Zinkoxid und Wasserglas (1:1:1) verwendet.

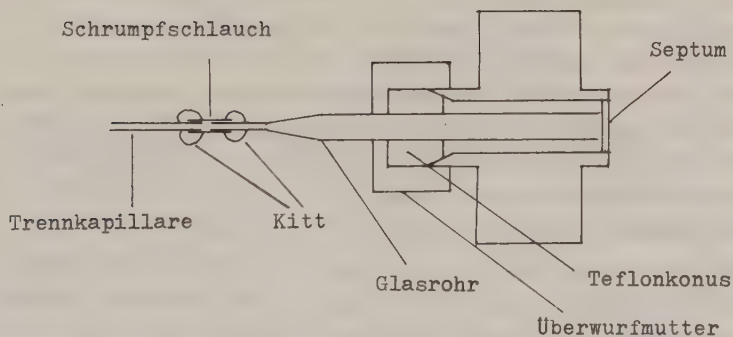
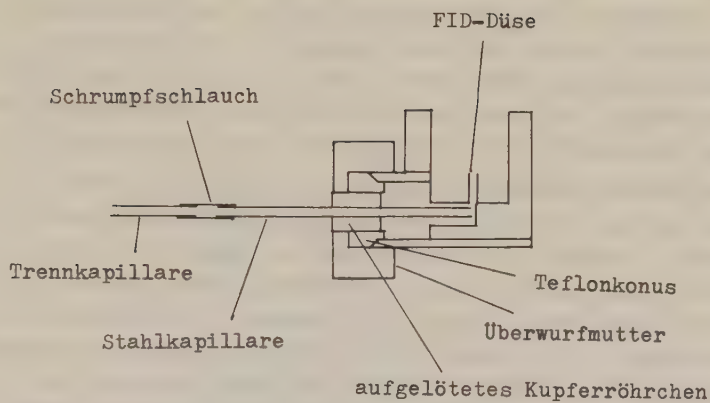


Abb. 5-6, 5-7 Kapillaranschlüsse an Detektor und Injektor

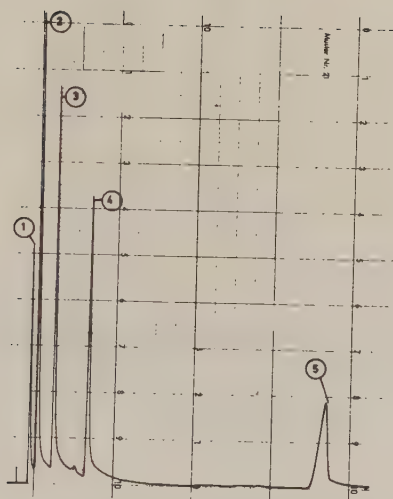
Die Glaskapillaren wurden mit einem kommerziellen Gerät (HUPE + BUSCH 1045 A) hergestellt und nach der statischen Methode (71) belegt. Dazu wurden die Kapillaren zunächst mit Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet. Dann wurde eine SE-30-Lösung (0.5 % in Chloroform (w/v)) eingefüllt , die Kapillare an einem Ende verschlossen und das Lösungsmittel mit Hilfe einer Ölpumpe abgedampft.

Beim Verschliessen der Kapillare ist unbedingt darauf zu achten, dass keine auch noch so kleine Luftblase zurückbleibt, da sonst beim Evakuieren die Lösung der stationären Phase aus der Kapillare gedrückt wird. Man schliesst daher einen Handblasebalg mit Windkessel an ein Ende der Kapillare an und drückt dann am anderen, zu verschliessenden Ende einen kleinen Tropfen der Lösung heraus. Dann taucht man dieses Ende in ein kleines Gefäss (z.B. Mikroreagenzglas), das Wasserglas enthält. Darauf wird der Blasebalg entfernt und statt dessen die Ölpumpe angeschlossen. Dadurch wird Silikat in die Kapillare gesaugt und man erhält einen Verschluss ohne Luftblase.

Die so hergestellten Kapillaren wiesen ausgezeichnete Trennleistungen auf. Abbildung 5-8 zeigt das Chromatogramm eines Kohlenwasserstoffe-Testgemisches, das auf der später für die Reinheitsuntersuchungen benutzten Kapillare getrennt wurde. Für die Trennung zwischen Heptan und Octan errechnet sich eine Trennzahl¹⁾ $TZ = 16$. Für die Trennung zwischen Anthracen und Phenanthren beträgt die Trennzahl $TZ = 2$ (Abb. 5-9).

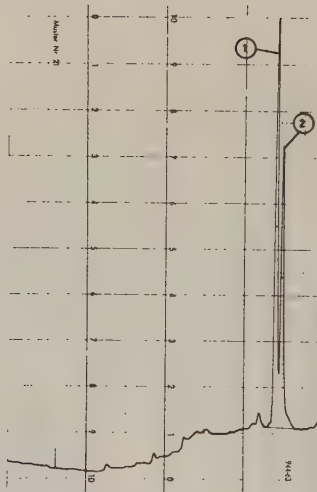
Nachdem sichergestellt war, dass die hergestellten Kapillaren die erforderlichen Trennqualitäten besaßen, wurden Phenanthren und Phenanthridin auf etwaige Verunreinigungen untersucht. Die in den Chromatogrammen (Abb. 5-10, Abb. 5-11) erkennbaren Beimengungen sind in beiden Fällen so gering, dass ihr Beitrag zu den Ozonolyseprodukten der beiden PCA als vernachlässigbar angesehen werden kann.

1) $TZ = tr/2(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ nach (70).



1 n-Pentan 2 n-Hexan 3 n-Heptan 4 n-Octan
5 n-Decan

Abb. 5-8 Kapillarchromatogramm: Testgemisch n-Alkane



1 Phenanthren 2 Anthracen

Abb. 5-9 Kapillarchromatogramm: Trennung Phenanthren/Anthracen

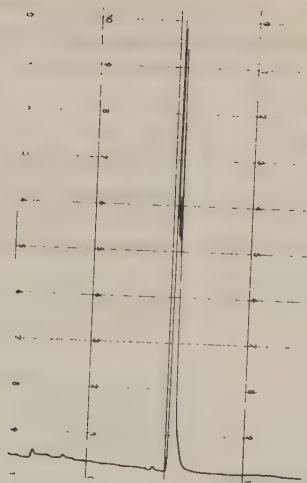


Abb. 5-10 Kapillarchromatogramm: Reinheitsuntersuchung
Phenanthren

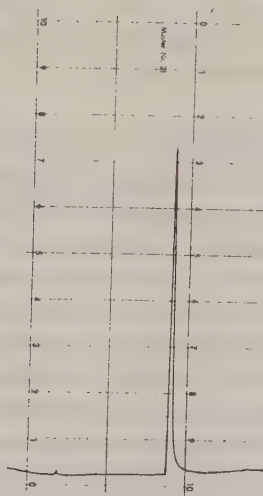


Abb. 5-11 Kapillarchromatogramm: Reinheitsuntersuchung
Phenanthridin

In Tabelle 5-14 sind die apparativen Parameter für die Kapillar-Gaschromatographie zusammengestellt.

Detektor:	FID Temperatur: 230 C
Brenngase:	Wasserstoff: 30 ml/min synth. Luft: 200 ml/min
Trägergas:	Stickstoff: 6 ml/min
Einspritz- block:	Temperatur: 180 C Injektion: splitlos (GROB (72)) Menge: 0.5 μ l
Säule:	Material: Glas Art: Kapillare Füllung: SE 30 Länge: 50 m
Säulentem- peratur:	bei Injektion: 80 C nach Ende des Lösungsmittel- peaks Start eines Temperatur- programms mit 8 C/min Endtemperatur: 200 C

Tab. 5-14 Versuchsbedingungen für Kapillar-GC

5.5 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Vereinfacht kann man die Kombination eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer als Massenspektrometer mit fraktionierendem Einlasssystem oder als Gaschromatographen mit selektivem oder sogar spezifischem Detektor beschrieben werden. Bei differenzierterer Betrachtungsweise stellt sich jedoch heraus, dass es sich um mehr handelt als die blosse Summe zweier Instrumentalmethoden, da die Kombination Eigenschaften, aber auch Probleme aufweist, die keine der beiden Methoden für sich besitzt.

Bei der Kopplung eines Gaschromatographen an ein Massenspektrometer muss als erstes das Totvolumen zwischen Säulenende und Ionisierungskammer so klein wie möglich gehalten werden, um die Verluste an Trennwirkung auf das Mindest-

mass zu beschränken. Gleichzeitig muss der Gasdruck, der am Säulenende gleich dem Aussendruck ist, auf den in der Ionisierungskammer herrschenden Druck von ca. 10^{-5} kPa reduziert werden. Dazu wird in Separatoren unterschiedlicher Bauart das Trägergas, meist Helium, abgepumpt. Die ganze Anordnung muss beheizt werden, damit das Säuleneluat auf dem Weg zum Spektrometer nicht kondensiert.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich daraus, dass der Trägergasstrom nicht wie üblich unter Betriebsbedingungen am Säulenende gemessen werden kann. Als Kenngrösse für den Trägergasstrom steht nur der Säulenvordruck zur Verfügung.

Die Massenspektren aus GC-MS-Untersuchungen zeigen schliesslich im Vergleich zu einfachen Massenspektren einen erhöhten Untergrund, der durch den unvermeidlichen Austrag an stationärer Phase verursacht wird. Dies kann besonders bei der Interpretation kleiner Peaks stören. Ausserdem ist die Probenmenge in der Ionisierungskammer, bedingt durch die Gaussform von GC-Peaks, zeitlich nicht konstant. Diese Schwierigkeit kann allerdings rechnerisch beseitigt werden, indem man die Intensitäten bezogen auf den Totalionenstrom umrechnet.

Während einer GC-MS-Messung fällt alle 1 bis 10 Sekunden ein komplettes Massenspektrum an; ca. 300 Spektren in 30 Minuten. Diese Datenfülle lässt sich nur mit Datenverarbeitungssystemen sinnvoll bewältigen, die die Messergebnisse zunächst speichern und von denen die Massenspektren dann in Listenform (Abb. 5-12) oder als Strichplots (vgl. Anhang) abgerufen werden können. Darüber hinaus können die oben erwähnten Korrekturen durchgeführt werden, und es eröffnet sich die Möglichkeit einer EDV-unterstützten Auswertung der Massenspektren, ein in der letzten Zeit zu beobachtender Trend. Die EDV-Unterstützung kann zum Beispiel darin bestehen, dass ein Massenspektrum mit in einer Bibliothek gespeicherten Spektren nach verschiedenen Kriterien

238/ 02/ LP 02/05/77 410.3 711 HEINECKE

BASE SUM
32734 459901

PEAK	INT	I/BASE,C	MASS	PEAK	INT	I/BASE,C	MASS
4	2089	7.12%	19.6	94	2632	7.27%	91.1
5	822	2.80%	26.8	95	14434	39.89%	92.1
7	2010	6.13%	28.9	96	1814	5.01%	93.1
8	9898	29.62%	27.8	98	1021	3.01%	96.1
9	1227	3.74%	27.9	103	762	2.10%	99.1
10	2754	9.40%	28.9	107	797	2.43%	103.0
11	2512	7.89%	28.9	108	12177	37.19%	104.0
12	713	2.17%	29.9	110	7901	24.13%	108.0
14	2898	8.84%	31.9	111	867	2.64%	108.0
17	3831	11.69%	36.0	119	756	2.30%	111.1
20	1074	3.27%	38.0	126	781	2.19%	116.0
21	4255	12.99%	39.0	127	930	2.59%	118.0
24	3374	10.30%	41.0	128	3821	11.67%	120.0
25	728	2.22%	42.0	129	835	2.54%	121.0
26	4514	13.78%	43.0	132	726	2.21%	123.0
27	2515	7.68%	43.0	142	1913	5.84%	132.0
28	2958	9.02%	43.9	144	13412	40.96%	133.0
30	1024	3.12%	44.0	145	1764	5.38%	134.0
31	1039	3.17%	45.0	147	21626	66.08%	136.0
38	18885	51.88%	50.0	148	2222	6.78%	136.0
39	6463	19.74%	51.0	150	856	2.61%	137.0
41	1592	4.66%	52.0	163	1997	6.09%	149.0
42	790	2.41%	53.0	174	842	2.56%	160.0
45	3374	9.32%	55.0	175	1341	4.09%	162.0
47	1154	3.18%	56.0	176	32734	100.00%	163.0
49	3674	10.15%	57.0	178	28242	86.27%	164.0
50	1884	5.20%	58.0	179	2508	7.66%	166.0
52	2074	5.73%	58.9	182	795	2.42%	167.0
53	3303	9.12%	59.9	201	31814	97.18%	194.1
54	819	2.26%	61.0	202	3886	11.80%	195.1
55	711	1.98%	62.0	208	3254	9.93%	207.1
58	2883	7.41%	63.0	226	1084	3.69%	261.3
57	4395	13.42%	64.0				
58	1625	4.96%	65.0				
59	2886	8.81%	66.0				
61	1082	3.30%	67.0				
63	1857	5.67%	69.0				
64	1178	3.59%	70.0				
65	1481	4.52%	71.1				
67	1095	3.34%	72.0				
68	2081	6.35%	73.0				
69	4170	11.52%	74.0				
72	6366	17.59%	75.0				
73	20734	63.35%	76.1				
74	32574	94.50%	77.1				
75	2762	8.43%	78.1				
76	3912	11.94%	79.2				
78	942	2.87%	81.3				
82	1300	3.58%	83.2				
84	933	2.57%	84.2				
85	724	1.99%	85.1				
81	814	2.48%	88.1				
92	758	2.09%	89.1				
93	1090	2.90%	90.1				

Abb. 5-12 Massenspektrum von Phthalsäuredimethylester

verglichen wird (73, 80) oder dass ein Spektrum rechnerisch vom Untergrund bereinigt wird (74).

Die in dieser Arbeit beschriebenen GC-MS-Messungen wurden wie schon erwähnt von der Serviceabteilung des Fachbereiches unter den in Tabelle 5-15 aufgeführten apparativen Bedingungen durchgeführt.

Gerät:	GC: VARIAN AEROGRAPH 1700 MS: VARIAN MAT 711 mit Datensystem
Säule:	Material: Edelstahl Art: gepackt Füllung: 3 % SE 30 auf Chromosorb Länge: 1.50 m Querschnitt: 1/8"
Säulenvor- druck:	200 kPa
Trärgas:	Helium
Säulentem- peratur:	bei Injektion: 100 C nach Ende des Lösungsmittel- peaks Start eines Temperatur- programms mit 8 C/min Endtemperatur: 250 C
Separator:	Bieman-Watson, zweistufig Temperatur: 180 C
Trennsystem:	doppelt fokussierend, magnetisch Auflösung: >1000
Ionenquelle:	EI, 70 eV, 800 μ A Temperatur: 150 C
Scanzeit:	8 s/Zyklus

Tab. 5-15 Versuchsbedingungen für GC-MS-Messungen

Die zur Auswertung der GC-MS-Messungen verfügbaren Daten bestanden aus den aufgelisteten Massenspektren und den zugehörigen Plots sowie den Totalionenstromchromatogrammen und den entsprechenden FID-Chromatogrammen. (Abb. 5-13).

Im ersten Schritt der Auswertung wurden die Massenspektren den GC-Peaks unter Standardbedingungen zugeordnet. Dazu wurden die Spektrennummern von den Totalionenstromchromatogrammen auf die FID-Chromatogramme übertragen. Dann wurden in jedem Massenspektrum die zehn intensivsten Signale markiert. Dabei wurden Signale, deren Intensität weniger als 3% (I/Base, C) betrug, nicht berücksichtigt. Der so erhaltene Datensatz entspricht der Form, in der Massenspektren üblicherweise tabelliert sind (40), und stellt eine hinreichende Basis für die Strukturermittlung dar (30). Im dritten Schritt wurde dann das mutmassliche Molekülion (M^+) bestimmt. Das bei einfachen Massenspektren häufig benutzte Verfahren, dasjenige Signal mit der höchsten geradzahligen Masse dem M^+ zuzuordnen, kann bei GC-MS-Messungen nicht angewendet werden, da der erwähnte Untergrund Ionen liefert, deren Massen oft erheblich über der des wahren M^+ -Signals liegen. Daher wurden Signale, die dem oben aufgestellten Intensitätskriterium nicht entsprachen, im allgemeinen als M^+ nicht in Betracht gezogen.

Die Kenntnis des M^+ stellt eine Schlüsselinformation dar, da aus dem gesamten übrigen Spektrum nur Teilstrukturen der gemessenen Substanz abgeleitet werden können. Darüber hinaus ist die Molmasse ein Suchkriterium in tabellierten Spektrensammlungen wie der von CORNU-MASSOT (40). Die Nützlichkeit solcher Spektrensammlungen erwies sich allerdings als sehr begrenzt und muss wohl auch allgemein so eingeschätzt werden (75). Von den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Substanzen konnte nur die Identifizierung von Phthalsäuredimethylester, Phthalsäuredioctylester und Anthrachinon über tabellierte Vergleichsspektren gesichert werden (Tab. 5-16).

Aus den Daten der Tabelle 5-16 geht hervor, dass eine sichere Identifizierung anhand von Vergleichsspektren grundsätzlich möglich ist, gleichzeitig lässt sich erkennen, dass die Zuordnung nur auf der Anwesenheit oder

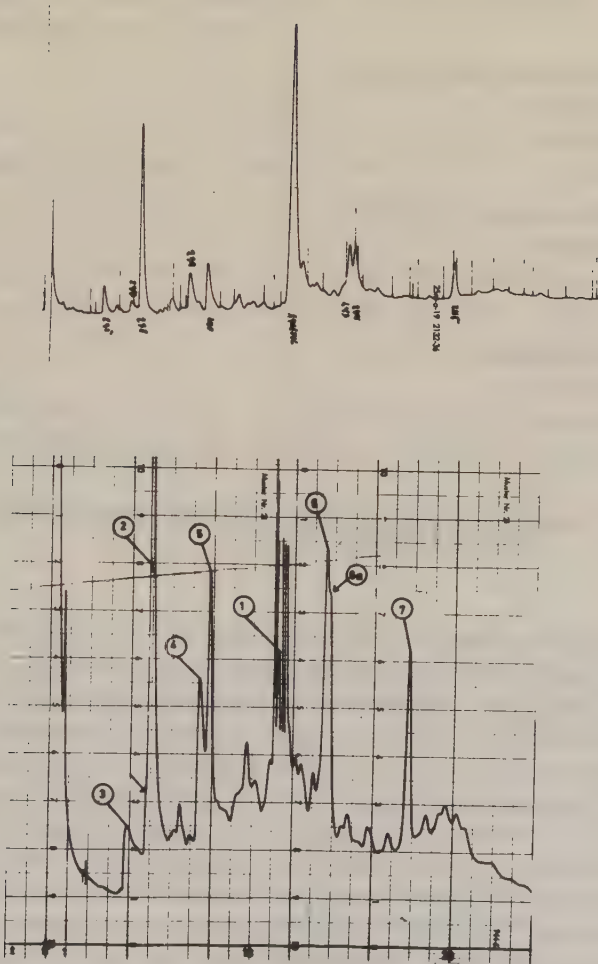


Abb. 5-13 Zuordnung von Massenspektren zu GC-Standardpeaks durch Vergleich von Totalionenstromchromatogrammen mit Standard-Gaschromatogrammen (unten)
Beispiel: Anthracen (vgl. 4.2.2.2)

Abwesenheit prominenter Signale und deren Intensitätsreihenfolge beruhen kann.

Phthalsäuredimethylester

Herkunft:

gemessen	163	77	76	50	92	135	194	164	133	104
(40)	163	77	50	76	164	92	194	104	135	74

Phthalsäuredioctylester

Herkunft:

gemessen	149	167	57	71	279	69	70	150	113	83
(76)	149	167	70	71	150	279	113	112	104	-

Anthrachinon

Herkunft:

gemessen	180	208	152	76	151	50	150	75	207	181
(40)	208	180	152	76	151	209	207	75	150	50

Tab. 5-16 Vergleich von gemessenen mit tabellierten Massenspektren

Die weitere Analyse der Massenspektren aus den GC-MS-Messungen orientierte sich an der Tatsache, dass das Massenspektrum einer Verbindung in bestimmten Grenzen von der Substanzklasse geprägt wird. Als Reaktionsprodukte der Ozonolyse von PCA nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Aufarbeitung waren substituierte aromatische Verbindungen mit Benzol-, Biphenyl- und Naphthalinkernen und mit Aldehydgruppen, Methylestergruppen und eventuell Säuregruppen als Substituenten zu erwarten. Das massenspektrometrische Verhalten solcher Verbindungen wird wegen der geringen Neigung aromatischer Kerne zu Bruchstückbildung (77) durch die Fragmentierung der Substituenten dominiert (Tab. 5-17). Dies ist insofern vorteilhaft, als wenige Bruchstücke hoher Intensität gebildet werden, was besonders die Interpretation kleiner GC-Peaks erleichtern

kann. Andererseits erschwert die hohe Stabilität von Primärfragmenten die Unterscheidung von mehrfach ähnlich substituierten Verbindungen, die nur noch über M^+ unterschieden werden können.

M^+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Biphenyl:										
154	154	153	152	76	155	77	151	64	115	75
100	100	51.2	34.9	26.9	17.4	12.6	11.4	9.0	7.4	6.5
Naphthalin:										
128	128	127	129	64	51	102	126	63	77	75
100	100	11.3	10.9	9.9	9.4	5.9	5.9	5.8	3.6	3.5
Benzol:										
78	78	52	77	51	50	39	76	74	38	79
100	100	17.7	16.8	15.7	12.6	10.5	5.3	4.6	3.7	3.6

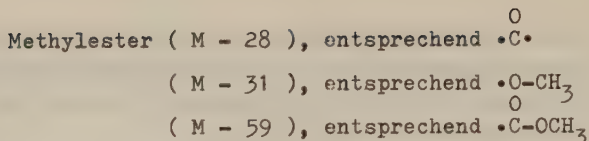
Tab. 5-17 Massenspektren: Unsubstituierte aromatische Verbindungen nach (40)

Um einen Überblick über das Fragmentierungsverhalten von Aldehyden und Methylestern zu erhalten, wurde die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Bruchstücke, die durch Abspaltung bestimmter Strukturelemente entstehen, anhand einer Stichprobe ausgewählter Substanzen untersucht (Tab. 5-18, 5-19). Aus den Tabellen ergeben sich die Schlüsselmassendifferenzen¹⁾ beider Substanzklassen.

Aldehyde ($M - 1$), entsprechend $H\cdot O$
 ($M - 28$), entsprechend $\cdot C\cdot O$
 ($M - 29$), entsprechend $\cdot C-H$

Die Wahrscheinlichkeit aller drei Ereignisse beträgt innerhalb der untersuchten Stichprobe 0.6.

¹⁾ Bei der Auswertung wurden die Bruchstücke berücksichtigt, die direkt aus M^+ oder einem aus M^+ unmittelbar entstandenen Fragment hervorgehen.



Die Wahrscheinlichkeiten betragen für (M - 28) 0.57, für (M - 31) 1.0 und für (M - 59) 0.5.

Der Datenset eines jeden Massenspektrums wurde nun darauf untersucht, ob und zwischen welchen Massen die oben aufgeführten Schlüsselmassendifferenzen auftraten. Auf diese Weise wurden wichtige Aussagen über die Richtigkeit eines mutmasslichen Molekülions erhalten.

Aus Tabelle 5-20 geht hervor, dass bei allen Verbindungen, die Methylestergruppen enthalten, die Fragmentierung an diesen Gruppen durch Abspaltung von $\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{-CH}_3$ oder aber von $\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-OCH}_3$ zu den Basis-Peaks führt. Die Fragmentierung der Aldehydgruppen ist offenbar energetisch nicht konkurrenzfähig. Das gleiche gilt für Chinone, die unsubstituiert $\overset{\text{O}}{\text{C}}\cdot$ eliminieren, dazu nach Einführung von Estergruppen jedoch keinerlei Neigung mehr zeigen.

Die in Tabelle 5-20 ebenfalls aufgeführten relativen Intensitäten der Isotopenpeaks¹⁾ der Basispeaks eröffnen die Möglichkeit, zwischen Verbindungen zu unterscheiden, die sich nur um eine Ester- bzw. Aldehydgruppe unterscheiden. Wenn eine bestimmte Masse M ausschliesslich aus M + R hervorgegangen ist, überschreitet die Intensität von M + 1 die Intensität, die sich für den Isotopenpeak des betreffenden Bruchstücks berechnet, nicht. Ist dies jedoch der Fall, so besteht die Möglichkeit, dass M

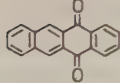
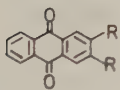
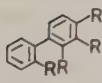
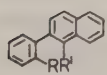
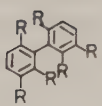
1) Unter Isotopenpeak eines Signals M ist das Signal M + 1 zu verstehen. Der Isotopenpeak wird durch das Kohlenstoffisotop ^{13}C hervorgerufen, dessen natürliche Häufigkeit 1.1 % beträgt. Enthält ein Bruchstück n Kohlenstoffatome, so beträgt die Intensität von M + 1 $n \cdot 1.1$ % der Intensität von M (79).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	lfd. Nr.
	+1	0	1	2	15	17	18	19	28	29	31	41	43	45	46	56	59	Δ M
Formaldehyd	+	+	+	+														
Acetaldehyd	+	+	+	+	+				+									
Propionaldehyd		+	+						+	+								
Butyraldehyd	+				+				+	+								
Pentanal									+	+		+						
Hexanal									+	+		+						
Glyoxal		+																
Succinaldehyd									+	+								
Glutaraldehyd							+		+			+						
Benzaldehyd	+	+	+							+								
Salicylaldehyd	+	+	+				+			+								
Phthalaldehyd		+	+						+									
Acrolein	+	+	+						+									
Anisaldehyd	+	+	+															
p-Toluolaldehyd	+	+	+		+						+							

Tab. 5-18 Bruchstückbildung einiger Aldehyde (aus Massenspektren nach (40))

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	lfd. Nr.
	+1	0	1	2	15	17	18	19	28	29	31	41	43	45	46	56	59	Δ M
Ameisensäure	+			+					+	+	+							
Essigsäure	+			+							+							
Propionsäure	+								+	+	+	+						
Buttersäure					+				+	+	+	+				+		
Valeriansäure								+	+	+	+	+				+		
Capronsäure										+	+	+						
Malonsäure											+				+			
Bernsteinsäure								+		+	+					+		
Glutarsäure										+	+							
Adipinsäure										+	+							
Fumarsäure	+							+			+							+
Benzoessäure	+							+			+							+
Phthalsäure	+							+			+							+
Salicylsäure	+							+			+							+

Tab. 5-19 Bruchstückbildung der Methylester einiger Carbonsäuren
(aus Massenspektren nach (40))

	M ⁺	Basis	Intensität in % Basis + 1 ber. gef.		
	164	133	-	-	-
	194	163	164	11.0	10.4
	208	180	181	15.4	14.5
	310	279	280	15.4	14.5
	270	211	212	17.6	15.7
	240	181	182	16.5	42.0
	258	258	259	19.8	21.7
	324	293	294	19.4	25.0
	386	327	328	22.0	30.0
	290	231	232	20.9	17.6
	502	471	472	26.4	26.5
	311	280	281	13.2	100

Tab. 5-20 Bevorzugte Fragmente von aromatischen Carbonsäuremethylestern

auch aus einem weiteren Vorläufer entstanden ist. Dies lässt sich besonders gut am Beispiel der Pyridinaldehydtricarbonsäure erkennen. Die Masse 281 weist eine derartig hohe Intensität auf, dass sie nicht nur den Isotopenpeak von 280 repräsentieren kann. Dies führt zu dem Schluss, dass 281 gleichzeitig den M^+ -Peak der Pyridindialdehyddicarbonsäure darstellt.

Aufgrund der massenspektrometrischen Daten wurden schliesslich die Strukturen der gemessenen Verbindungen bestimmt. Als weiteres wichtiges Kriterium wurde dabei die Vereinbarkeit der Entstehung eines Produktes mit dem Criegee-Mechanismus angesehen.

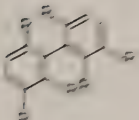
Die Grundlage der Strukturzuordnungen war eine Liste mit allen möglichen, sinnvollen Ozonolyseprodukten von PCA (Tab. 5-21). Diese Liste wurde mit Hilfe eines einfachen Basic-Programmes¹⁾ mit dem Tischrechner HP 9830 erstellt, indem für jede Verbindung die Massen von Kern und Substituenten addiert wurden.

Die Kombination eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer gehört zu den Instrumentalmethoden, deren Anwendung einen sehr grossen apparativen und personellen Aufwand bedeutet. Daher muss ein Einsatz solcher Methoden davon abhängig gemacht werden, ob die zu bearbeitende Fragestellung mit der fraglichen Methode bewältigt werden kann.

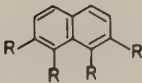
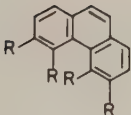
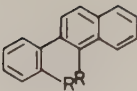
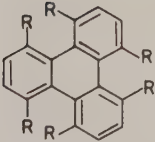
Die Auswertbarkeit einer GC-MS-Messung hängt in besonderem Masse von der Güte der GC-Trennung ab. Die Trennung muss auf jeden Fall besser sein, als für eine GC-Identifizierung notwendig wäre. Sie sollte nach Möglichkeit sogar die für eine quantitative Auswertung des Gaschromatogramms erforderliche Qualität übertreffen. Die Nachweisgrenze bei GC-MS-Messungen ist substanzabhängig. Wenn eine

1) Das Programm ist im Anhang I zu finden. Es berücksichtigt im Gegensatz zu Tabelle 5-21 auch noch die Carboxylgruppe als Substituenten.

Anzahl:

	C C-H	C C-OSH_2	Molmasse
	0	2	194
	1	1	164
	2	0	134
	0	0	190
	3	1	220
	2	2	250
	1	3	280
	0	4	310
	2	0	210
	1	1	240
	0	2	270
	4	0	266
	3	1	296
	2	2	326
	1	3	356
	0	4	386
	6	0	322
	5	1	352
	4	2	382
	3	3	412
	2	4	442
	1	5	472
	0	6	502

Fortsetzung nächste Seite

	Anzahl:		Molmasse
	C-H	C-OCH ₃	
	4	0	240
	3	1	270
	2	2	300
	1	3	330
	0	4	370
	4	0	290
	3	1	320
	2	2	350
	1	3	380
	0	4	410
	2	0	260
	1	1	290
	0	2	320
	6	0	396
	5	1	426
	4	2	456
	3	3	486
	2	4	516
	1	5	546
	0	6	576

Tab. 5-21 Molmasse und Struktur möglicher Produkte

Verbindung im Massenspektrometer wenige, aber intensive Signale liefert, so genügen geringere Substanzmengen für ihren Nachweis, als wenn viele Bruchstücke mit geringer Intensität auftreten. Die Nachweisgrenze wird von FRENZEL mit 100 bis 1000 mg/kg angegeben (30). Durch spezielle Techniken, wie Massenfragmentographie oder Feldionisation, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, lassen sich häufig auch noch geringere Konzentrationen erfassen.

Im allgemeinen liegt die Nachweisgrenze bei GC-MS-Messungen höher als bei GC-Messungen, es sei denn, Verfahren stehen zur Verfügung, mit denen die Massenspektren rechnerisch bereinigt werden können.

Die massenspektrometrische Unterscheidung von Isomeren ist nur möglich, wenn aus unterschiedlicher Stellung von Substituenten auch unterschiedliche Fragmentierung resultiert. Natürlich müssen die Isomeren zuvor getrennt werden, was in der Mehrzahl der Fälle nur mit Hilfe der Kapillartechnik möglich sein dürfte. Bei den in dieser Arbeit auftretenden Isomeren ist die obige Bedingung jedoch sicherlich nicht erfüllt, so dass auch eine gaschromatographische Trennung keine nennenswerten Vorteile gebracht hätte.

Innerhalb dieser Grenzen lassen sich Spurenkomponenten nach entsprechender Anreicherung und Aufarbeitung mit hinreichender Sicherheit und gutem Erfolg gaschromatographisch-massenspektrometrisch nachweisen, ohne dass weitere Tests nötig sind. Dabei ist nur die Voraussetzung zu erfüllen, dass genügend Daten über das gaschromatographische und massenspektrometrische Verhalten der Substanzklassen vorliegen, denen die Probensubstanzen angehören.

6. Zusammenfassung

An einer ausgewählten Gruppe von acht polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PCA) wurden die Reaktionen dieser Substanzklasse mit Ozon in wässrigen Systemen untersucht. Die PCA-Konzentrationen lagen dabei im mg/kg-Bereich. Die Frage, ob PCA durch Ozon vollständig, das heisst zu Kohlendioxid und Wasser, abgebaut werden können, konnte dahingehend beantwortet werden, dass auch nach intensiver Ozoneinwirkung, die in einem Fall neunzig Minuten dauerte, als Hauptprodukte bei linearannellierten PCA Chinone und Chinoncarbonsäuren und bei orthoannellierten PCA Biphenylcarbonsäuren auftreten, die alle gegen weitere Ozoneinwirkung inert sind. Hetero-PCA lassen sich - cum grano salis - in diese Kategorien mit einordnen. Welche Nebenprodukte gebildet werden, hängt stark von der Ozonierungsdauer ab. Die Nebenprodukte Phthalsäure und Oxalsäure werden durch Ozon unter den in dieser Arbeit angewendeten Versuchsbedingungen nicht merklich angegriffen. Die Reaktionswege und Reaktionsmechanismen der Bildung der Produkte werden ausführlich erörtert.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte ausschliesslich gaschromatographisch-massenspektrometrisch. Insbesondere durch die vergleichende Analyse der gaschromatographischen und massenspektrometrischen Daten der einzelnen Produkte konnte die Identität der meisten Substanzen ohne den Einsatz weiterer Instrumentalmethoden geklärt werden. Die Unterscheidung isomerer Verbindungen war auf diese Weise nicht möglich. Diese Tatsache steht in engem Zusammenhang mit den Grenzen der Methode.

Insgesamt zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass die Kombination Gaschromatographie-Massenspektrometrie ein leistungsfähiges Werkzeug zur Bearbeitung anstehender Probleme einer differenzierten Analytik organischer Wasserinhaltsstoffe im Spurenbereich darstellt.

7. Literaturverzeichnis

1. DIN 2000, Zentrale Trinkwasserversorgung, Berlin (1973)
2. Wissenschaftliche Berichte über Untersuchungen und Planungen der ESWE Stadtwerke Wiesbaden AG, Band 2 S.93 (1974)
3. D.MAIER Vom Wasser 43, 127 (1974)
4. A.KRIST Grundwissen Umweltschutz, S.214 - 221 Darmstadt (1974)
5. Herausgeber GdCh, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung, Weinheim (1975)
6. R.H.JÜRS Fortschritte Wasserchemie 4, 40 (1966)
7. R.WAGNER Vom Wasser 40, 335 (1973)
8. W.KÖLLE, K.H.SCHERER, H.GÜSTEN, L.STIEGLITZ Vom Wasser 39, 109 (1972)
9. H.EISENHAUER J.Water Pol.Control Fed. 40, 1887 (1968)
10. E.H.SNIDER, J.J.PORTER J.Water Poll.Control Fed. 46, 886 (1974)
11. J.REICHERT GWF 110, 477 (1969)
12. U.REICHERTER, H.SONTHEIMER Vom Wasser 41, 369 (1973)
13. E.GLBERT Vom Wasser 43, 275 (1974)
14. A.A.KOROLEV, A.P.ILNITSKII CA 79, 9556 f (1973)
15. E.G.IOAKINNIS et al. CA 82 174918 p (1975)
16. P.KOPPE Vom Wasser 46, 221 (1976)
17. F.P.MAJLATH, F.MEDVE, J.MORIK, Z.NAGY CA 83, 58521 a (1975)
18. K.REISSAUS, W.RUMMEL Fortschritte Wasserchemie 6, 139 (1967)
19. R.M.HARRISON, R.PERRY, R.A.WELLINGS Water Research 2, 331 (1975)
20. H.HELLMANN Z.Anal.Chem. 275, 109 (1975)
21. J.BORNEFF GWF 108, 1072 (1967)
22. J.L.HANCOCK Atmos.Environ. 4, 363 (1970) nach 19.

23. W.GIGER, M.BLUMER Anal.Chem. 46, 1663 (1974)
24. W.WEIGERT Angew. 88, 657 (1976)
25. J.BORNEFF Arch.Hyg. 149, 226 (1965)
26. H.HELLMANN Z.Anal.Chem. 281, 125 (1976)
27. J.BORNEFF Arch.Hyg. 152, 277 (1968)
28. G.S.SFORZOLINI, A.SAVINO, S.MONARCA, M.N.LOLLINI
Igiene Moderna 66, 309, 595 (1974)
29. C.BISCHOFF, A.RIECHE Z.Chem. 5, 97 (1965)
30. P.J.FRENZEL Vom Wasser 42, 71 (1974)
31. K.H.BERGERT, V.BETZ, D.PRUGGMAYER Chromatogra-
phia 7, 115 (1974)
32. L.E.HARRIS, W.L.BUDDE, J.W.EICHELBERGER Anal.Chem.
46, 1912 (1974)
33. F.W.MELPOLDER, C.W.WARFIELD, C.E.HEADINGTON
Anal.Chem. 25, 1453 (1953)
34. W.GRAF Arch.Hyg. 147, 135 (1965)
35. W.BRAUN, A.DÖNHARDT Vergiftungsregister S.71, Stutt-
gart (1975)
36. J.HOIGNE, H.BADER Vom Wasser 48, 283 (1977)
37. R.D.BROWN J.Chem.Soc. 1950, 3249
38. E.J.MORICONI, W.F.O'CONNOR, F.T.WALLENBERGER
J.Am.Chem.Soc. 81, 6466 (1959)
39. E.J.MORICONI, B.RAKOZCY, W.F.O'CONNOR
J.Org.Chem. 27, 2772 (1962)
40. A.CORNU, R.MASSOT Compilation of Mass Spectral
Data, Vol. 1, Rheine (1975)
41. C.ENGELS Vom Wasser 45, 45 (1975)
42. P.S.BAILEY Chem.Reviews 58, 925 (1958)
43. M.J.S.DEWAR J.Am.Chem.Soc. 74, 3357 (1952)
44. R.CRIEGEE Angew. 87, 765 (1975)
45. A.H.RIEBEL, R.F.ERICKSON, C.J.ABSHIRE, P.S.
BAILEY J.Am.Chem.Soc. 82, 1801 (1960)
46. M.PELEG Water Research 10, 361 (1976)
47. B.GRINDSTAED Biochemistry 3, 1308 (1964)
48. A.BROCKHAUS Ann. 512, 214 (1968)
49. M.SCHULZ, K.KIRSCHKE Advances in Heterocyclic
Chemistry 8, 165 (1967)

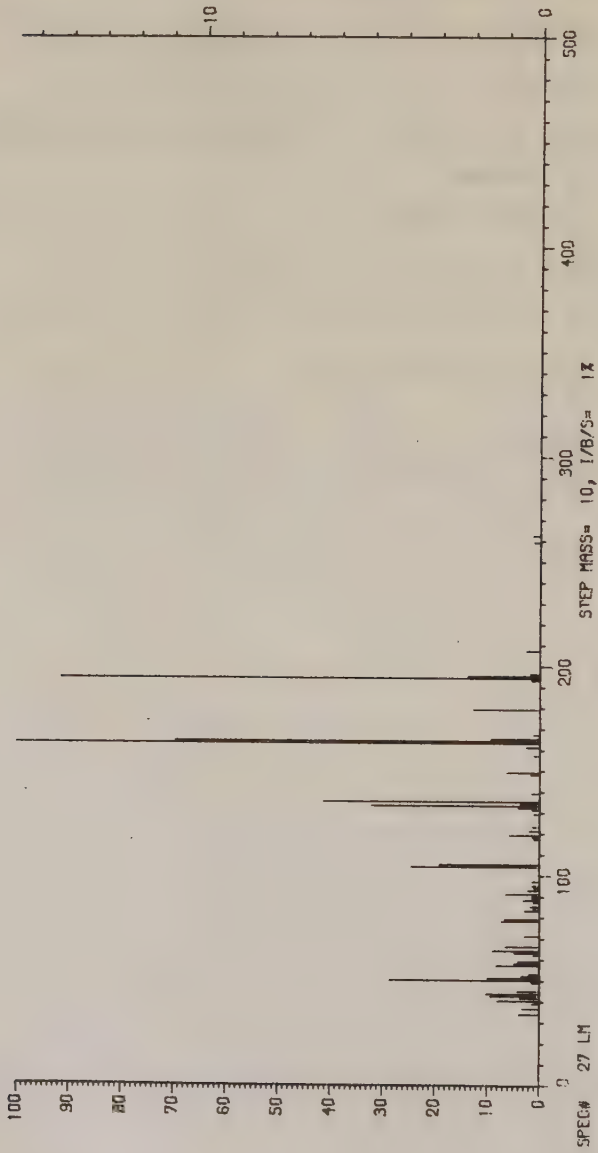
50. J.BORNEFF Prep.Pap.Natl.Meet., Div.Environ.Chem.,
Am.Chem.Soc. nach CA 86, 21511 h
(1977)
51. P.C.HIBERTY J.Am.Chem.Soc. 98, 6088 (1976)
52. P.S.BAILEY, F.J.GARCIA-SHARP J.Org.Chem. 22, 1008
(1957)
53. P.S.BAILEY, J.B.ASHTON J.Org.Chem. 22, 98 (1957)
54. P.G.COPELAND, R.E.DEAN, D.MCNEIL Chem.Ind. 1959,
329
55. F.DOBINSON, P.S.BAILEY Chem.Ind. 1961, 632
56. P.S.BAILEY et.al. J.Org.Chem. 29, 1400 (1964)
57. P.G.COPELAND, R.E.DEAN, D.MCNEIL J.Chem.Soc.
1961, 3858
58. P.KOLSAKER, P.S.BAILEY, F.DOBINSON, B.KUMAR
J.Org.Chem. 29, 1409 (1964)
59. P.G.COPELAND, R.E.DEAN, D.MCNEIL J.Chem.Soc.
1961, 3864
60. P.G.COPELAND, R.E.DEAN, D.MCNEIL J.Chem.Soc.
1961, 1232
61. W.J.SCHMITT, E.J.MORICONI, W.F.O'CONNOR J.Am.
Chem.Soc. 77, 5640 (1955)
62. P.S.BAILEY, S.B.MAINTHIA J.Org.Chem. 23, 1089
(1958)
63. J.P.WIBAUT, TH.J.DE BOER Rec.Trav.Chim. de Pays-
Bas 78, 183 (1959)
64. M.G.STURROCK, E.L.CLIN, L.R.ROBINSON J.Org.Chem.
28, 2340 (1963)
65. E.J.MORICONI, F.A.SPANO J.Am.Chem.Soc. 86, 38
(1964)
66. G.DUFRAISSE Compt.rend. 201, 428 (1935)
67. F.L.J.SIXMA, H.BOER, J.P.WIBAUT Rec.Trav.Chim.
de Pays-Bas 70, 1005 (1951)
68. Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition,
(1975)
69. M.L.LEE, R.A.HITES Anal.Chem. 48, 1890 (1976)
70. R.KAISER Chromatographie in der Gasphase, Band 2,
Mannheim (1960)

71. J. BOUCHE, M. VERZELE J. Gas Chromatography 6, 501
(1968)
72. K. GROB, G. GROB Chromatographia 5, 3 (1972)
73. H. E. DAYRINGER, G. M. PESYNA, R. VENKATARAGHAVAN,
F. W. MCLAFFERTY Org. Mas-Spektrometry
11, 529 (1976)
74. R. G. DROMEY, M. J. STEFIK, T. C. RINDFLEISCH, A. M. DUFFIELD
Anal. Chem. 48, 1368 (1976)
75. H. KIENITZ (Hrsg.) Massenspektrometrie S. 550,
Weinheim (1968)
76. S. SAFE, O. HUTZINGER Mass Spektrometry of Pesticides
and Organic Pollutants S. 87, Cleveland
(1973)
77. H. KIENITZ (Hrsg.) Massenspektrometrie S. 464,
Weinheim (1968)
78. E. BAYER Gaschromatographie S. 114, Berlin (1962)
79. H. KIENITZ (Hrsg.) Massenspektrometrie S. 266,
Weinheim (1968)
80. H. S. HERTZ, R. A. HITES, K. BIEMAN Anal. chem. 43, 681
(1971)

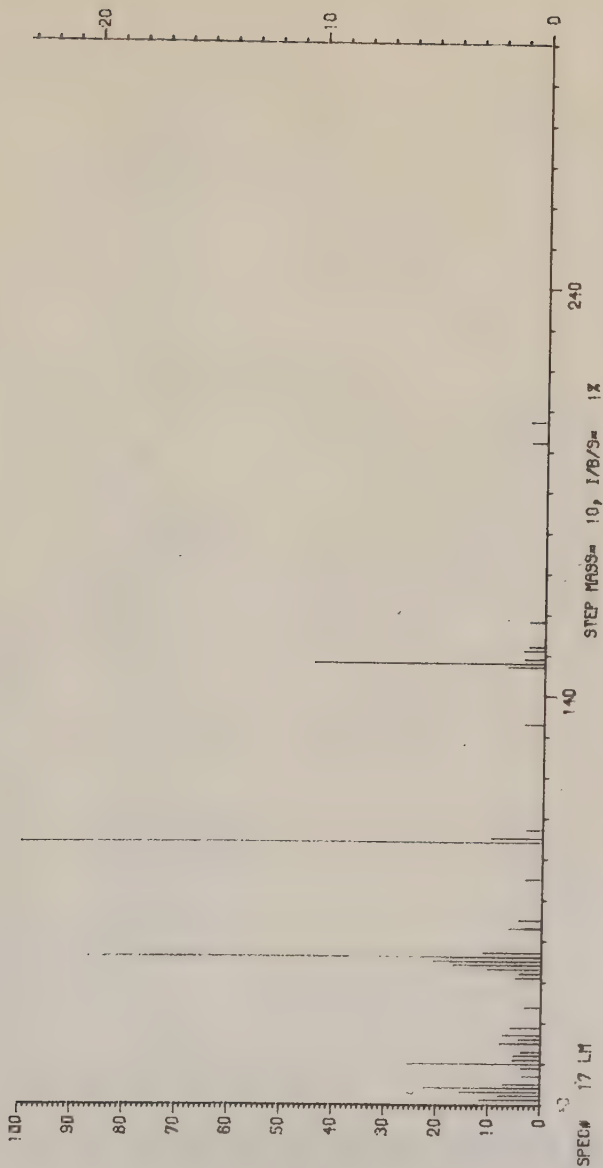
8. Anhang I : Basic-Programm

```
INPUT A           A = Anzahl Substituenten
                   insgesamt
INPUT B           B = Molmasse Kern
FOR R2 = 0 TO A   R2, R3, R4 = Anzahl der Sub-
                   stituenten der Art 1, 2, 3
L = A - R2
FOR R3 = 0 TO L
R4 = L - R3
M = B + 59•R2 + 29•R3 + 45•R4    M = Molmasse
PRINT R2, R3, R4, M
NEXT R3
NEXT R2
STOP
```

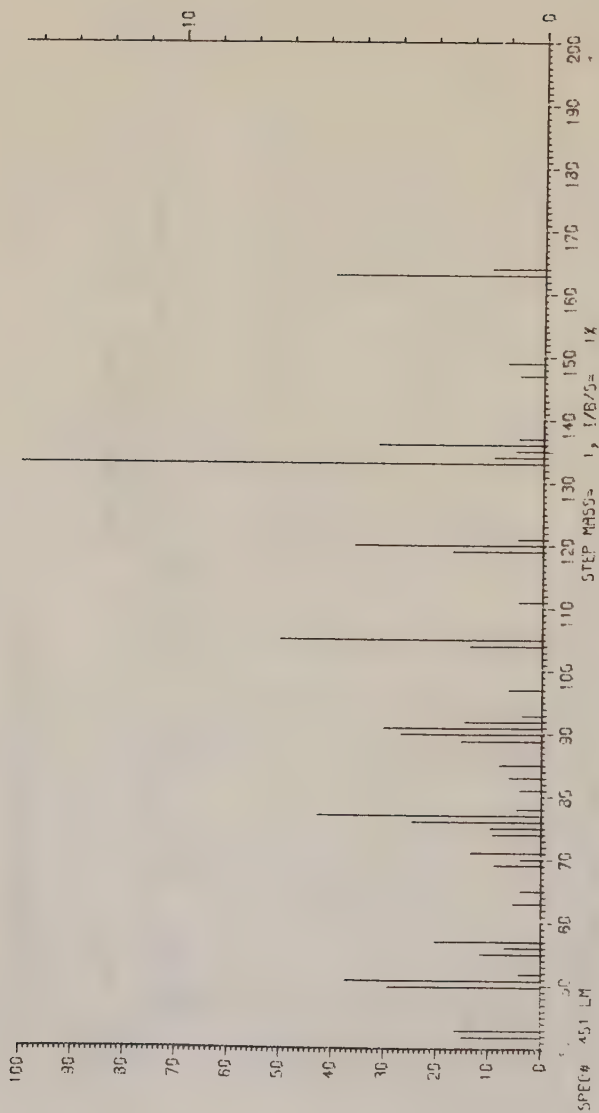
Anhang II : Massenspektren: Strichplots



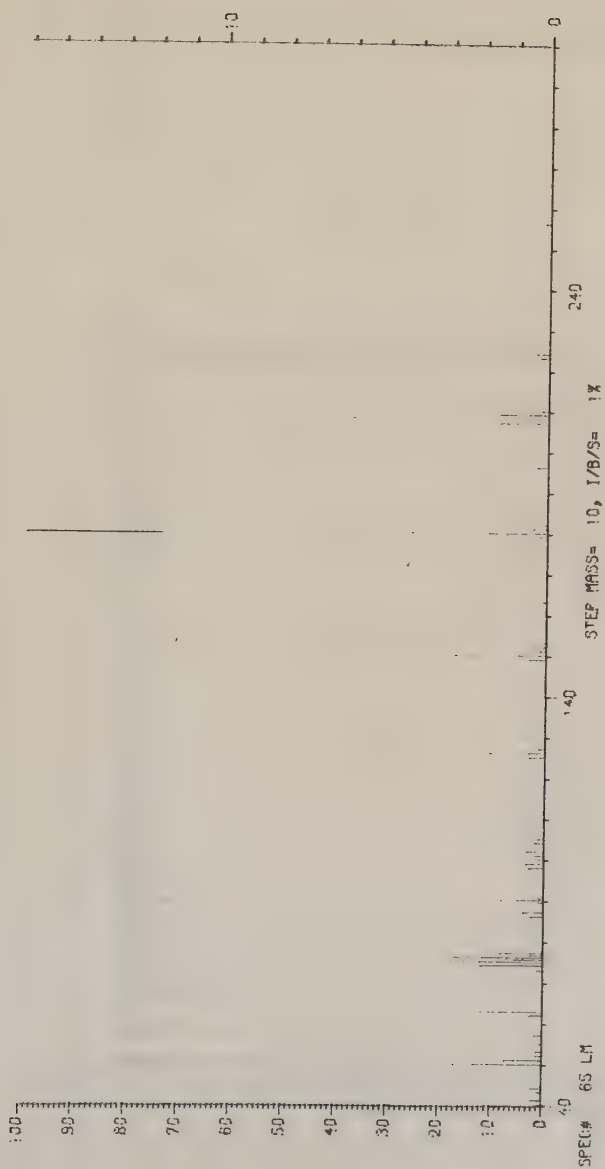
Phthalsäuredimethylester (4.2.2.1)



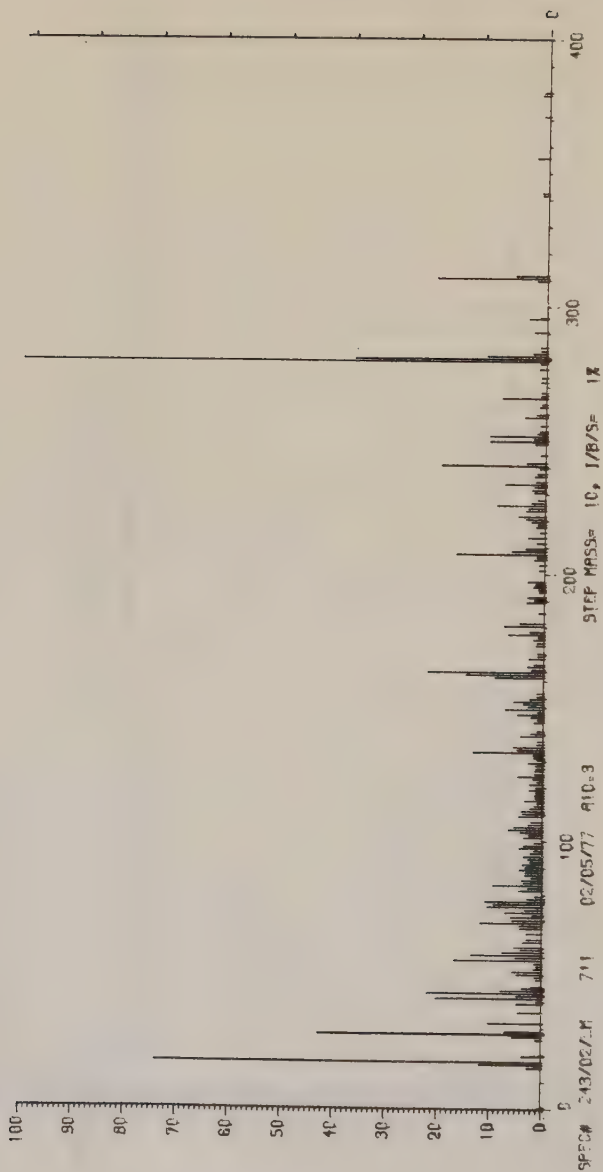
2-Acetylbenzaldehyd (4.2.2.2)



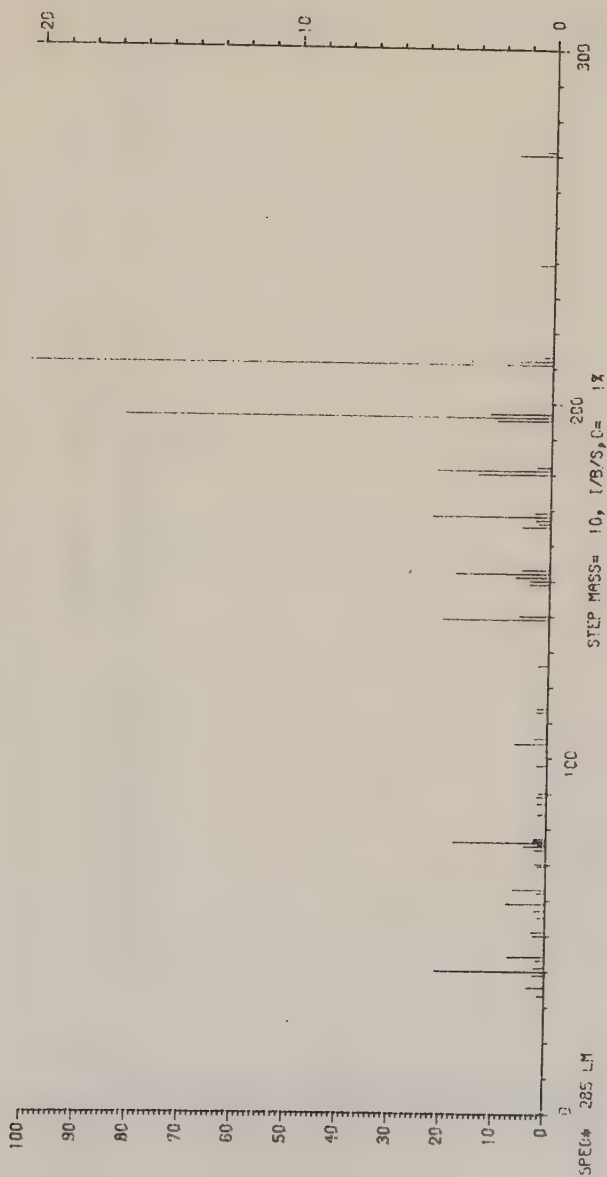
Phthalaldehydsäuremethylester (4.2.2.1)



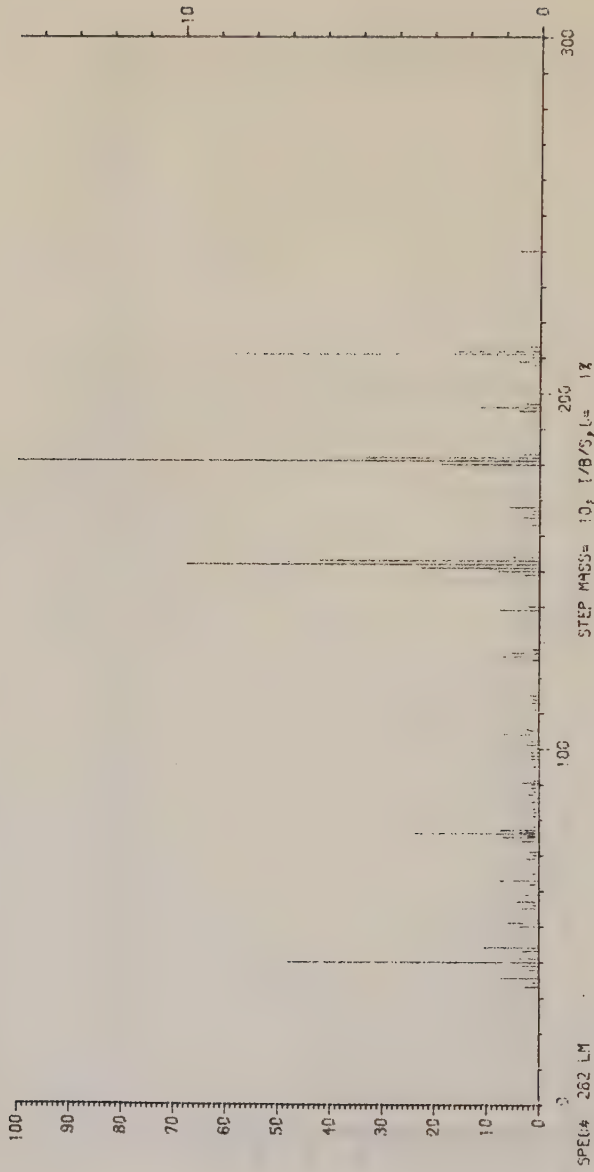
Anthrachinon (4.2.2.2)



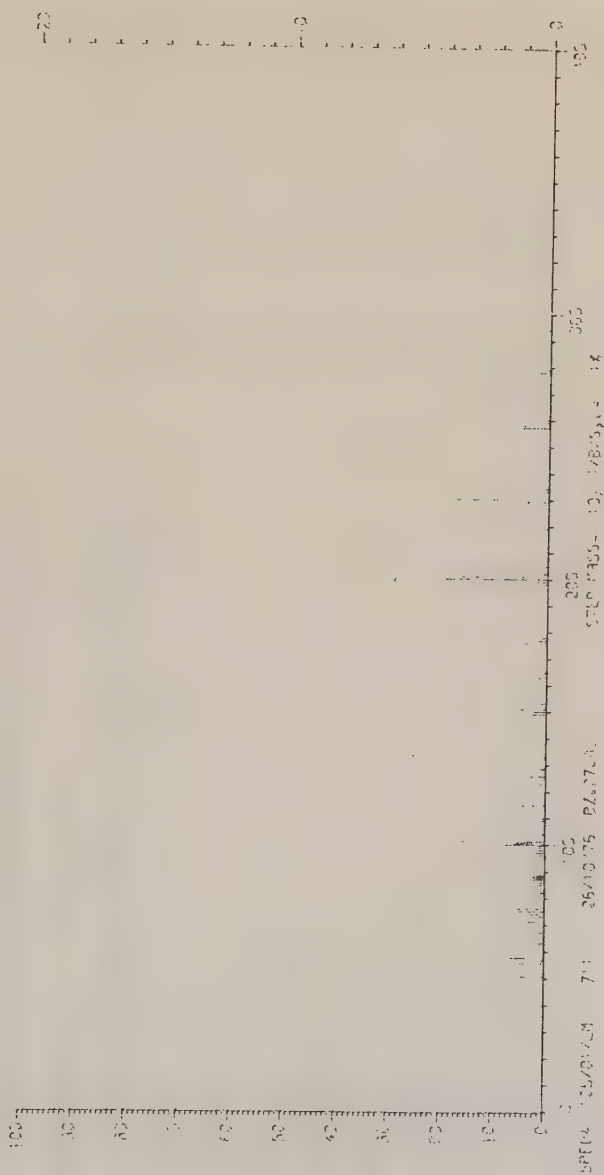
Benzoltetracarbonsäuretetramethylester (4.2.2.2)



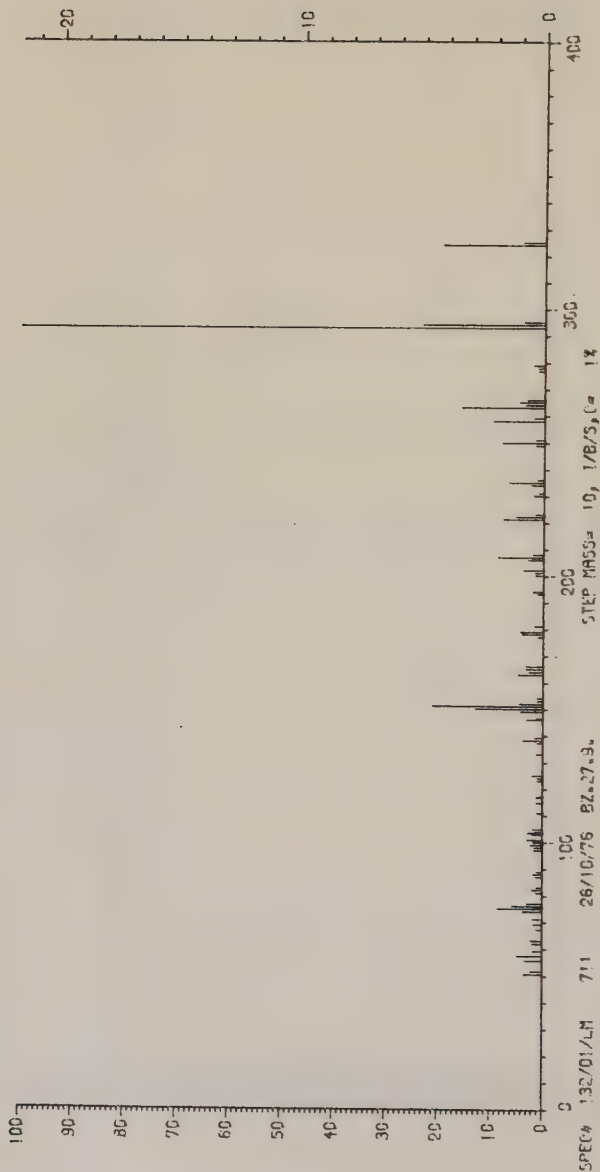
Biphenyl-2,2',2''-dicarbonsäuredimethylester (4.2.2.3)



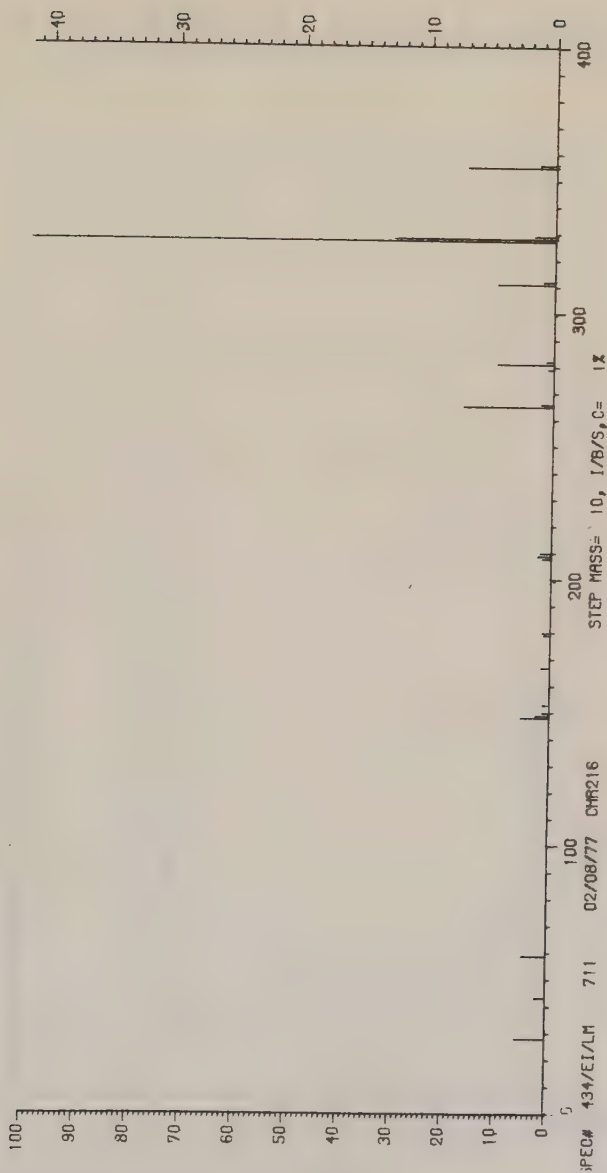
2-Formylbiphenyl-2'-carbonsäuremethylester (4.2.2.3)



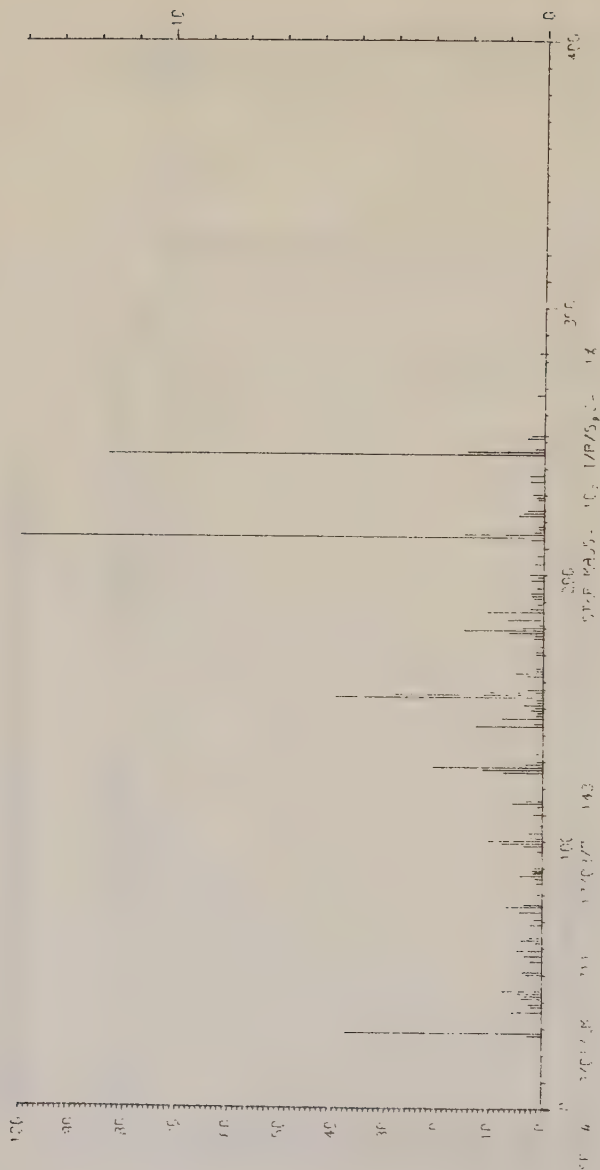
Naphthacenchinon (4.2.2.4)



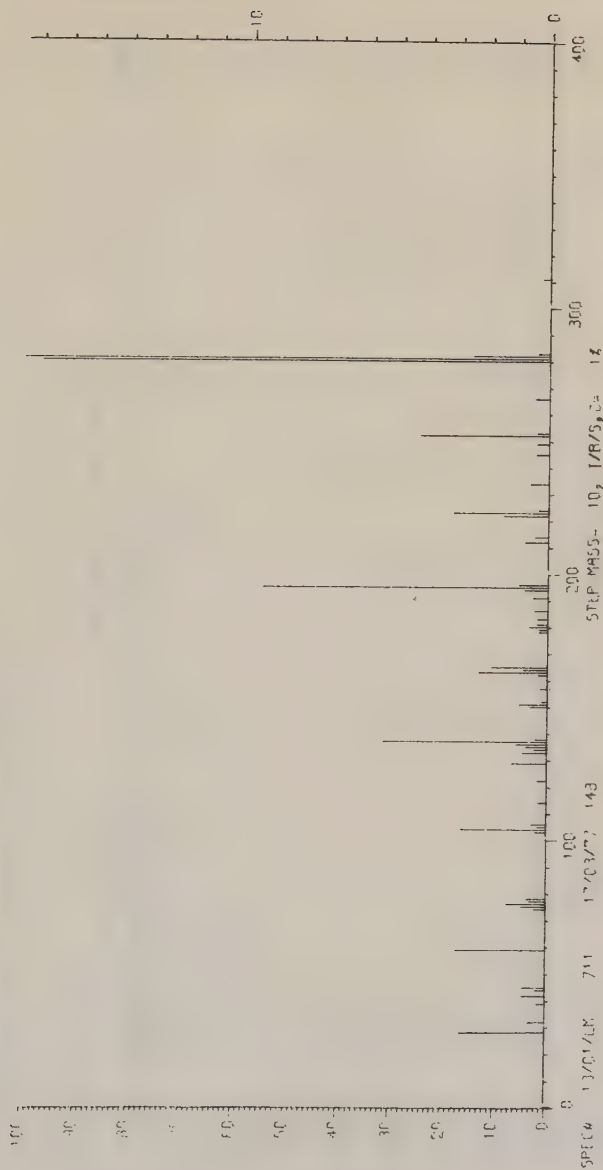
Anthrachinon dicarbonsäuredimethylester (4.2.2.4)



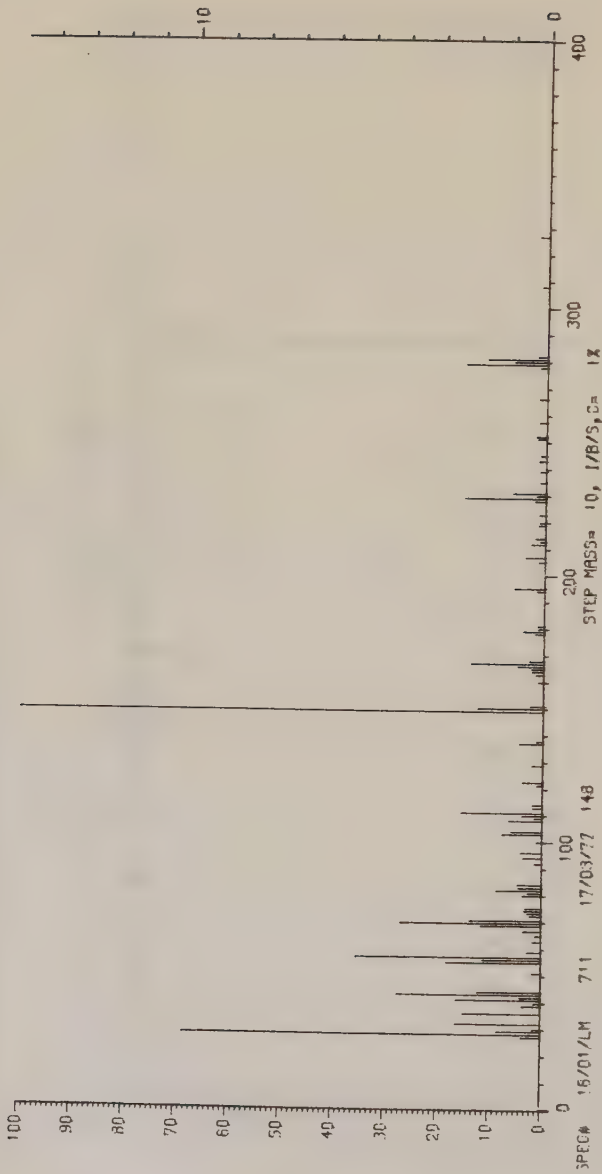
Biphenyl-2,2',3,4-tetracarbonsäuretetramethylester
(4.2.2.5)



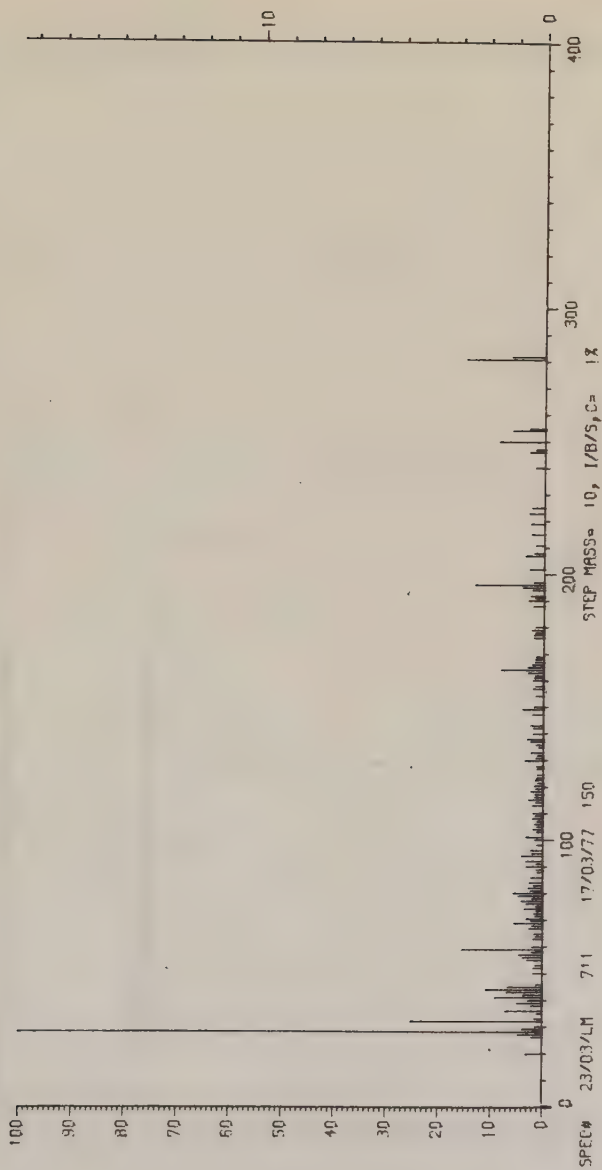
Chinolindicarbonsäuredimethylester (4.2.2.7)



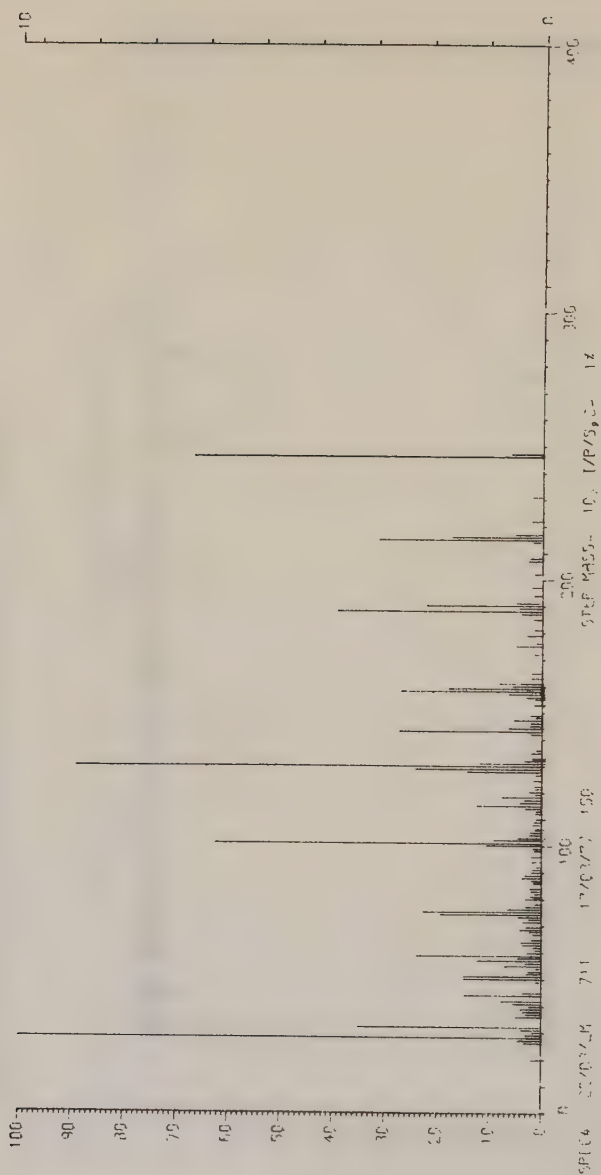
Pyridinaldehydtricarbonsäuretrimethylester (4.2.2.7)



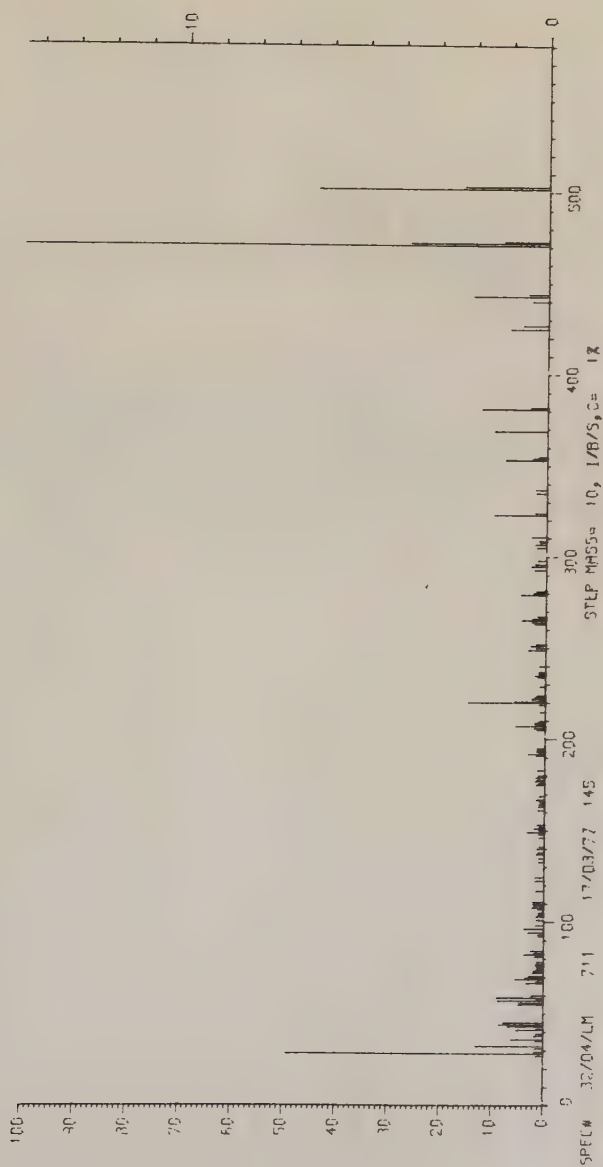
Phthalisäuredioctylester (4.2.2.2)



Pyrazinaldehydtricarbonsäuretrimethylester (4.2.2.8)



Chinoxalindicarbonsäuredimethylester (4.2.2.8)



Biphenyl-2,2',3,3',6,6'-hexacarbonsäurehexamethylester
(4.2.2.6)

Lebenslauf

Geburtstag: 15.03.49 in Hannover

Einschulung: 15.04.55 in Hannover

ab April 59 Besuch des Kaiser-Wilhelm-
Gymnasiums in Hannover

Abitur 24.05.67

Ableistung der Wehrpflicht: vom 1.10.67 bis 31.03.69
in Hannover

Chemiestudium: ab SS 69 zunächst an der TU Hannover, ab
SS 71 an der Philipps-Universität Marburg
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 30.01.75

Berufstätigkeit: seit April 75 als wissenschaftlicher
Mitarbeiter am Fachbereich Chemie

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 75 bis Juli 77 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.Klamberg für die Überlassung des Themas und für seine Supervision.

Ausserdem möchte ich Herrn Dr. K.Steinbach für seine stets interessierte Anteilnahme an meinen Untersuchungen und für nützliche Diskussionen danken.

